



**MAURO FERNANDO
FERREIRA ALMEIDA**

**DESENVOLVIMENTO DE UM MÉTODO AUTOMÁTICO
DE ANÁLISE DE CARBONO NEGRO E CARBONO
ORGÂNICO EM AEROSSÓIS**



**MAURO FERNANDO
FERREIRA ALMEIDA**

**DESENVOLVIMENTO DE UM MÉTODO AUTOMÁTICO
DE ANÁLISE DE CARBONO NEGRO E CARBONO
ORGÂNICO EM AEROSSÓIS**

dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Ambiente, realizada sob a orientação científica do Dr. Casimiro Adrião Pio, Professor Catedrático do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro.

Dedico este trabalho aos meus pais pelo incansável apoio

o júri

presidente

Ana Isabel Couto Neto da Silva Miranda

Professora Associada do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

Casimiro Adrião Pio

Professor Catedrático do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

Mário Miguel Azevedo Cerqueira

Professor Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

Luís Miguel Moura Neves de Castro

Professor Adjunto no Instituto Superior de Engenharia de Coimbra

agradecimentos

Agradeço todo o apoio prestado pelo Prof. Dr. Casimiro Pio, pela dedicação, paciência e valorosa passagem de conhecimentos. À Prof. Teresa Nunes, do Departamento de Ambiente e Ordenamento, pelo prestável apoio. Ao meu colega de trabalho, Ivo Lourenço, pela dedicação e aplicação de conhecimentos ao longo do trabalho. A todas as pessoas, directa ou indirectamente envolvidas neste trabalho. Ao Sr Ivo Mateus, do Departamento de Física, pela execução de algumas peças. Ao Sr. António Morais, do Departamento de Química, pelo trabalho em algumas peças.

em palavras-chave

Aerossóis, método termo-óptico, carbono orgânico, carbono negro, analisador termo-óptico, controlo de processo.

resumo

O presente projecto, pretende expor o desenvolvimento de um analisador para medição de carbono orgânico e carbono negro em partículas atmosféricas, no Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro. São apresentadas as alterações aplicadas ao analisador em uso no departamento, com vista à automatização de todo o processo de análise.

As alterações foram, principalmente: aplicação de um tubo de quartzo de 19 mm de diâmetro, alterando-se o de cerca de 25 mm aplicado no actual analisador; alteração do sistema óptico, por um laser pulsado de 635 nm e com filtro digital informático executado em software Labview; automatização do sistema de colocação dos filtros de amostragem; alteração da localização do sistema óptico relativamente ao forno do analisador e alteração dos sistemas PIDs, executados neste projecto em software Labview.

A intensidade do laser aplicado (5mW) é reduzida para aplicação na análise de amostras de aerossóis carbonosos pelo método termo-óptico, devido á baixa capacidade de penetração do raio de luz, em filtros com cargas elevadas de aerossol, sendo também sensível a fontes de luz interferentes, nomeadamente, a luz derivada das resistências eléctricas, estas aplicadas como sistema de aquecimento para execução dos protocolos de temperatura requeridos por este método.

keywords

Aerosols, thermal-optical method, organic carbon, black carbon, thermal-optical analyzer, process control

abstract

The Project aims to explain a thermo-optical analyzer development, to analyze concentrations of organic and black carbon fraction, in carbonaceous aerosol, for Aveiro University Environment Department. Are present the alterations that take place in the thermo-optical analyzer that is actually in use, in order to create a unique control platform of all process.

The main alterations were: application of a 19mm o.d. quartz tube, by changing the about 25 mm o.d. tube applied in the current analyzer; substitution of the optic system for a pulsed laser beam and a IIR filter, elaborated in Labview software; a automation process to place the filters with aerosol samplers; change the location of the optical system in relation to the oven and modification of the PIDs (temperature regulators) implemented en the Labview software.

The intensity of the laser beam applied in this project (5mW) turns difficult the distinction of OC and EC aerosol fractions in samplers with high loads of particulate mater; is also sensitive to sources of interfering light, in particular, the derived from the electrical resistance that is applied to heating the quartz tube, in the temperature programs required for this method.

Índice

1. Introdução	1
1.1 Aerossol Atmosférico	1
1.2 Aerossol carbonoso – Carbono Elementar e Carbono Orgânico	2
1.2.1 Carbono Elementar	3
1.2.2 Carbono Orgânico	5
1.2.3 Carbonatos	6
1.3 Efeitos provocados pelos aerossóis	6
1.3.1 Efeitos no clima	6
1.3.2 Dispersão e absorção de luz	8
1.3.3 Visibilidade	10
1.3.4 Efeitos na saúde humana	10
1.3.5 Efeitos nos materiais	11
2. Métodos de amostragem do aerossol carbonoso	13
2.1 Tipos de filtro a usar na amostragem de aerossóis	13
2.2 Tipos de amostradores	14
3. Métodos de determinação dos componentes do aerossol carbonoso	17
3.1 Métodos ópticos	18
3.1.1 Método dos fumos negros (<i>smoke shade method</i>)	18
3.1.2 Aetalómetro	18
3.1.3 Método do prato de integração (<i>integrated plate method – IPM</i>)	19
3.1.4 Método da esfera integradora	19
3.1.5 Espectrometria fotoacústica	20
3.2 Métodos Químicos	20
3.3 Métodos Térmicos	21
3.4 Métodos termo-ópticos para análise de CO/CE	23
3.4.1 Método termo-óptico por reflectância (TOR)	23
3.4.2. Método termo-óptico por transmitância (TOT)	25
3.5 Comparação entre métodos	27
4. Analisador termo-óptico por transmitância da Universidade Aveiro	29
5. Protocolos de análise termo-óptica	33
6. Automatização de analisador termo-óptico	35
6.1 Estrutura final do analisador	39
7. Materiais aplicados no analisador termo-óptico	47
7.1 Conjunto óptico	47
7.2 Conjunto forno	51
7.3 Caminho óptico	61
7.4 Acessórios de fixação e tubagens de condução de gases	56
8. Software, aquisição de dados e controlo da temperatura	65
9. Testes ao analisador termo-óptico	71
9.1 Testes à transmitância aplicada aos acessórios de quartzo	63
9.2 Testes às distâncias de operação do laser e detector	75
9.3 Testes o comportamento do laser a programas de temperatura	77
9.3.1 Testes anteriores à aplicação de filtro digital	78
Teste 1 – Teste à influência de luz externa	78
Teste 2 – Teste à influência da resistência de aquecimento na análise	79

Teste 3 – Teste ao comportamento do laser com programa de temperatura e filtro branco	81
Teste 4 Teste ao comportamento do laser com programa de temperatura e filtro com amostra	82
9.3.2 Testes após aplicação de filtro digital	84
Teste 1 – Teste ao programa de temperaturas e redução de interferências	85
Teste 2 – Teste ao comportamento do laser com programa de temperatura com filtro de quartzo branco	87
Teste 3 – Teste ao comportamento do laser com programa de temperatura com filtro de quartzo com amostra de partículas	90
Teste 4 – Determinação das fontes de interferência observadas	91
9.3.3 Teste ao sistema completo do analisador.	97
Teste ao analisador termo-óptico com filtro de quartzo com amostra de partículas.	99
10. Conclusões	103
11. Bibliografia	105

Índice de Figuras

Figura 1 - Estimativa das emissões primárias de partículas no ano 2000	4
Figura 2 - Esquema de um termograma da análise termo-óptica pelo método TOT	26
Figura 3 – Esquema do Sistema Termo – Óptico utilizado no Departamento de Ambiente da Universidade de Aveiro	30
Figura 4 - Gráfico ilustrativo do programa de temperaturas aplicado no analisador termo-óptico do Departamento de Ambiente da UA	34
Figura 5 – Vista lateral e corte longitudinal do analisador termo-óptico C desenvolvido neste projecto	39
Figura 6 - Posição do laser e fotodetector, na vertical, relativamente ao corpo principal do analisador	41
Figura 7 – Pormenor da zona de localização da amostra, em corte longitudinal	42
Figura 8 – Esquema da estrutura metálica com analisador termo-óptico	43
Figura 9 – Sistema do analisador termo-óptico C do Departamento de Ambiente e Ordenamento da UA	44
Figura 10 – Estrutura final do analisador termo-óptico C do DAO	44
Figura 11 – Esquema das conexões eléctricas entre os aparelhos pertencentes ao sistema de análise.	45
Figura 12 – Esquema das conexões e sentido dos caudais dos gases de arraste.	46
Figura 13 – Ambiente de trabalho do programa de controlo do analisador termo-óptico	66
Figura 14 – Esquema do percurso electrónico e digital percorrido pelo sinal da luz de laser	67
Figura 15 – Factor de escala, de multiplicação variável, para aferição do sinal de luz de laser observado no termograma do software de controlo (à direita). Sinal obtido para luz de laser que corresponde ao que é lido no termograma do software de controlo.	68
Figura 16 - Programas de controlo das temperaturas dos fornos 1 e 2 do analisador	68
Figura 17 – Tabela de controlo dos programas de temperaturas.	68
Figura 18 – Variação da transmitância ao adicionar obstáculos ao caminho óptico	73
Figura 19 – Temperaturas medidas para controlo da distância de segurança dos aparatos ópticos em relação ao forno.	75
Figura 20 – Sinal detectado para a luz de fundo visualizado no software de controlo do analisador.	78
Figura 21 – Sinal detectado da luz das resistências ao aplicar programa de aquecimento entre os 200 e os 800 °C com uma fracção pequena de luz de fundo.	80
Figura 22 – Sinal do laser após atravessar filtro de quartzo branco para um programa de temperatura entre 45° e 800	81

Figura 23 – Sinal do laser ao aplicar programa de aquecimento entre os 50 e os 800°C em filtro com amostra de partículas	82
Figura 24 - Sinal de luz com programa de temperatura, com lazer desligado.	85
Figura 25 – Sinal de luz com programas de temperatura. A linha a verde indica os valores teóricos de temperatura que se requer para a análise de partículas. A linha vermelha indica a temperatura real medida pelo termopar no forno 1. A linha a branco corresponde ao sinal de luz detectado ao longo do tempo.	86
Figura 26 – Sinal detectado para o laser ao ser executado um programa de temperatura para análise de amostras de partículas.	88
Figura 27 – Teste à resposta do laser, ao aplicar um programa de temperaturas para amostras de partículas atmosféricas e observado no software de controlo do analisador. A linha branca corresponde ao sinal do laser. A linha verde indica os valores teóricos requeridos para a temperatura. A linha a vermelho indica o valor da temperatura real medida pelo termopar no interior do forno 1.	88
Figura 28 – Teste à resposta do laser, ao aplicar um programa de temperaturas para amostras de partículas atmosféricas e observado no software de controlo do analisador.	90
Figura 29 - Comparação entre a aplicação de uma vareta de quartzo inferior (gráfico superior) e a não aplicação (gráfico inferior), visualizados no termograma do software de controlo do analisador.	93
Figura 30 – Gráficos de comparação entre a captação da luz das resistências pelo detector (gráfico superior) e a não captação (gráfico inferior). A linha a branco corresponde à luz do laser e a linha vermelha a linha do programa de temperatura. Nestes gráficos observam-se os períodos em que os tiristors debitam os máximos de potência (linha verde).	95
Figura 31 - Termograma obtido no analisador termo-óptico C do DAO, ao executar programa para um filtro de partículas. As áreas CO1, CO2, COP e CN correspondem aos sinais de concentração de CO2 medidos pelo analisador NDIR.	99
Figura 32 – Termograma obtido no software de controlo do analisador C, apresentando-se as linhas de laser (branca), linha da temperatura (vermelha) e linha da concentração de CO2 (verde).	100
Figura 33 – Termograma observado no software de controlo do analisador termo-óptico C do DAO para um filtro de partículas.	102

Índice de tabelas

Tabela 1 – Temperaturas e atmosferas aplicados no protocolo do analisador termo-óptico do DAO	33
Tabela 2 - Características do laser aplicado no analisador termo-óptico C do DAO	48
Tabela 3 – Características do fotodetector utilizado no analisador C do DAO	50
Tabela 4 – Características da lente filtro passabanda estreita aplicada no fotodetector	51
Tabela 5 – Características gerais do tubo de vidro de quartzo utilizado no analisador.	54
Tabela 6 – Características das resistências de aquecimento	56
Tabela 7 – Valores da transmitância do material de quartzo medidos com voltímetro em unidades de volt à temperatura ambiente com laser em modo contínuo	73

Abreviaturas

CT	Carbono Total
CE	Carbono Elementar
CO	Carbono Orgânico
CN	Carbono Negro
RU	Reino Unido
PAHs	Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos
COVs	Compostos Orgânicos Voláteis
Tg	Teragrama
µm	Micrometro
ATN	Atenuação
µg	Micrograma
TOR	Método Termo-óptico por Reflectância
TOT	Método Termo-óptico por Transmitância
COP	Carbono Orgânico Pirolítico
DRI	Desert Research Institute
DAO	Departamento de Ambiente e Ordenamento
UA	Universidade de Aveiro
PID	Proportional–Integral–Derivative controller
NDIR	Espectrofotómetro de Infravermelhos Não Dispersivo
V	Volt
mV	Milivolt
TMO	Thermal manganese oxidation

1 – Introdução

1.1 Aerossol Atmosférico

A atmosfera terrestre apresenta um grande número de pequenas partículas sólidas e líquidas as quais diferem em tamanho, forma e composição. O aerossol é definido como um sistema disperso que contém partículas sólidas e/ou líquidas em suspensão num meio gasoso (Götz, 1991) e é correntemente referido como a componente particulada sólida ou líquida, fina, em suspensão na atmosfera (Seinfeld, 2006).

As propriedades principais do aerossol são: a baixa velocidade de sedimentação (Götz, 1991; Hidy, 1984); nos movimentos de partículas, as forças de inércia são desprezáveis em relação às forças viscosas; o movimento Browniano é significativo; a área superficial é grande em comparação com o seu volume (Götz, 1991).

Geralmente os aerossóis são considerados como as partículas atmosféricas com diâmetros que abrangem desde os poucos nanómetros (nm) às dezenas de micrómetros (μm), e uma vez emitidas para a atmosfera podem sofrer alterações de tamanho e composição devido a vários processos, como, coagulação com outras partículas, reacções químicas e a condensação de vapor de água podendo vir a formar nevoeiro, smog ou gotas de nuvens. A formação de nuvens não seria possível sem a ocorrência de partículas atmosféricas, sendo estas assim essenciais nos processos climáticos. As partículas que intervêm na formação de nevoeiro ou gotas de nuvens na presença de vapor de água sobressaturado chamam-se núcleos de condensação de nuvens (Seinfeld, 2006).

As partículas atmosféricas são originadas a partir de fontes naturais, como as libertadas pela actividade vulcânica e a partir de actividades antropogénicas como a actividade industrial, a agricultura e os transportes. Este tipo de poluente pode ser emitido directamente (aerossol primário) ou formado na atmosfera por processos de conversão gás – partícula (aerossol secundário). A combustão e outros processos com elevadas temperaturas são responsáveis pela emissão de partículas finas, enquanto as partículas

grosseiras são principalmente emitidas por processos mecânicos como a suspensão ou ressuspensão de poeiras do solo ou o “spray” marinho (Colbeck, 2008).

As partículas são eventualmente removidas da atmosfera por dois mecanismos: deposição à superfície da terra sob influência, principalmente, da força gravitacional (deposição seca ou sedimentação) e incorporação nas gotas de chuva, quer durante a precipitação entre a base das nuvens e o solo, quer durante a formação das nuvens e posterior precipitação, (deposição húmida) (Seinfeld, 2006).

A investigação sobre aerossóis intensificou-se nas últimas décadas devido à sua interacção com o ambiente, prestando-se especial atenção às partículas emitidas por fontes antropogénicas, as quais compõem uma significativa fracção do aerossol atmosférico

As emissões antropogénicas que levam directa ou indirectamente à formação de aerossóis aumentaram substancialmente ao longo do século passado e causam efeitos adversos na saúde humana e no ambiente, nomeadamente na visibilidade e na perturbação no balanço da radiação solar do planeta (Seinfeld, 2006).

1.2 Aerossol Carbonoso – Carbono Elementar e Carbono Orgânico

Entre os vários compostos do aerossol, as espécies predominantes englobam sulfatos, ião amónio, sódio, cloretos, nitratos, poeiras minerais e material carbonoso (Colbeck, 2008).

O termo aerossol carbonoso refere-se essencialmente à fracção de carbono existente no aerossol atmosférico, pois em geral os compostos troposféricos constituídos por carbono estão sempre associados a outros constituintes, sendo raras as partículas constituídas unicamente por carbono puro (Gelencsér, 2004).

A fracção de material carbonoso ou carbono total (CT) do aerossol é classificada frequentemente em três componentes principais, denominados carbono elementar (CE), carbono orgânico (CO) e uma pequena fracção constituída por carbonatos (Pio *et al*, 1994a). Os compostos de carbono constituem o principal componente do aerossol com

diâmetro aerodinâmico inferior a 2,5µm, quer em ambientes urbanos quer em ambientes remotos (Afonso *et al*, 2004). Estudos realizados pelo *Air Quality Expert Group* (RU) mostraram que 65% da massa total em partículas PM_{2,5} junto a vias de tráfego e meios urbanos, é constituída por compostos carbonosos. O carbono elementar pode contribuir em cerca de 10 a 30 % para a massa total da matéria particulada (Colbeck, 2008).

1.2.1 Carbono Elementar

O carbono elementar (CE), também denominado carbono negro (CN), carbono grafítico, fumos negros, carbono livre, refractário ou carbono não extraível, é emitido directamente para a atmosfera, predominantemente por processos de combustão incompleta de combustíveis fósseis e de queima de biomassa. É formado essencialmente por cadeias de átomos de carbono, apresentando uma estrutura semelhante à da grafite (Chow *et al*, 2004) e só pode ser produzido a partir de fontes de combustão, sendo assim apenas um composto primário (Seinfeld, 2006).

O carbono elementar apresenta uma tonalidade negra, característica que o distingue do restante material carbonoso e absorve fortemente no visível, bem como no infravermelho e ultravioleta próximos (Afonso *et al*, 2004). A sua estrutura grafítica torna-o um elemento refractário em processos de oxidação e volatilização, visto constituir a última fracção a volatilizar (é inerte e não volátil nas condições ambientais), sendo também um composto de difícil extracção por processos químicos em função de ser dificilmente atacada por ácidos ou solventes (Castro, 1997).

As diferentes definições para o carbono elementar não representam exactamente a mesma fracção do aerossol carbonoso e não são rigorosas, sendo dependentes das distintas técnicas utilizadas para a sua determinação analítica.

O termo carbono elementar, é o preferido quando este elemento é analisado por métodos químicos e térmicos, baseados na determinação da fracção mais refractária do aerossol carbonoso (Gelencsér, 2004), estando relacionado com a estrutura cristalina, englobando carbono grafítico e algum carbono orgânico quimicamente associado à estrutura grafítica.

O carbono negro é todo o carbono que apresenta cor negra, e que envolve portanto também alguns compostos orgânicos complexos (Afonso *et al*, 2004), denominados de carbono castanho (*brown carbon*). O termo carbono negro implica que este componente absorve luz visível, sendo utilizado principalmente quando se aplicam métodos puramente ópticos para a sua determinação (Gelencsér, 2004).

A concentração de CE na atmosfera tem vindo a aumentar desde o início do século XX devido ao incremento da queima de combustíveis como o carvão, da actividade industrial e utilização de transportes.

Estima-se que no presente, a emissão mundial de CE incluída na fracção de aerossol com diâmetro inferior a 2 μm , em resultado de processos de combustão seja de 12 Tg/ano (Fig.1) incluindo as emissões a partir de combustíveis fósseis e queima de biomassa (Alves, 2005) contribuindo as emissões resultantes da queima de biomassa pelo homem em 42% (Bond, 2004).

A quantidade emitida de CN depende do tipo de combustível queimado, apresentando o combustível diesel um dos factores de emissão mais elevados, nomeadamente os veículos a diesel que chegam a apresentar factores de emissão de 3,6 g CN / kg Combustível (Bond *et al*, 2004). A nível de exemplo, em estudos de 1999, estes eram responsáveis por cerca de 70 a 90% do total de emissões de CN na Europa do Leste concluindo-se que será a fonte

	HN	HS	Global	EI	ES
Matéria Orgânica (0-2 μm)					
Combustão de biomassa	28,3	26,0	54,3	45	80
Combustíveis fósseis	28,4	0,4	28,8	10	30
Carbono Negro (0-2 μm)					
Combustão de biomassa	2,9	2,7	5,6	5	9
Combustíveis fósseis	6,5	0,1	6,6	6	8
Aviação	0,005	0,0004	0,0006		
Poeiras industriais, etc.			100		
Partículas biogénicas (0-2 μm)			50	10	100

Figura 1 - Estimativa das emissões primárias de partículas no ano 2000, em Tg / ano (HN – hemisfério norte, HS – Hemisfério sul, EI – Estimativa Inferior, ES - Estimativa Superior) (vários autores *in* Alves, 2005).

que mais contribui para a emissão para a atmosfera de este tipo de poluente (Baumgardner *et al*, 2002).

O carbono elementar possui boa capacidade de adsorção de poluentes atmosféricos, tendo um papel importante no transporte atmosférico de poluentes, nomeadamente compostos prejudiciais à saúde humana (Baumgardner *et al*, 2002). Pode ser caracterizado como parâmetro traçador de processos de combustão em função de ser uma substância com tempos de residência na atmosfera elevados, constituindo um bom indicador da actividade antropogénica, podendo assim ser usado em estudos dos processos de transporte atmosférico a longa distância (Castro, 1997).

As propriedades catalíticas do carbono negro têm sido evidenciadas em processos oxidativos ocorrentes na atmosfera, nomeadamente na formação de sulfatos acídicos e na oxidação de compostos de azoto, com impactos no meio ambiente em função da contribuição destes óxidos para a formação de chuvas ácidas (Castro, 1997).

1.2.2 Carbono Orgânico

A matéria orgânica particulada é uma mistura complexa de muitas classes de componentes orgânicos, onde se incluem moléculas de hidrocarbonetos alifáticos, hidrocarbonetos aromáticos, aldeídos, cetonas, álcoois, ácidos carboxílicos e compostos complexos envolvendo poliálcoois, sulfuretos e nitratos orgânicos (Alves *et al*, 2001).

O seu estudo torna-se relevante pelo efeito climático provável e por ter na sua composição elementos potencialmente perigosos para a saúde humana associados à fracção respirável do aerossol atmosférico, nomeadamente hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs), os quais mostraram ser cancerígenos e provocar mutações genéticas em testes de actividade biológica, podendo afectar tanto animais como seres humanos (Seinfeld, 2006).

O carbono orgânico particulado pode ser emitido directamente de fontes naturais ou antropogénicas (CO primário), como material biológico e a queima de combustíveis, assim como pode resultar de processos de conversão gás-partícula (CO secundário), a partir da

oxidação de compostos orgânicos voláteis (COVs) (Seinfeld, 2006). Os principais COVs, precursores do CO particulado são diversos, incluindo os compostos aromáticos, os antropogênicos e hidrocarbonetos biogênicos (Castro, 1997).

Estima-se que as emissões anuais globais de carbono orgânico, incluído na fracção de aerossol inferior a 2 µm de diâmetro, sejam de 80Tg.ano⁻¹ (Fig.1), contribuindo a queima de biomassa com 74% para esse valor (Bond, 2004), sendo o mais abundante constituinte do aerossol carbonoso podendo apresentar concentrações de uma ordem de grandeza acima do carbono elementar (Offenberg, 2001).

1.2.3 Carbonatos

Os Carbonatos representam uma fracção pequena do carbono total existente em partículas atmosféricas. São emitidos como partículas grosseiras essencialmente a partir da erosão de solos calcários e poderão estar associados à neutralização de compostos ácidos na atmosfera (Pio *et al*, 1994b).

Ao nível analítico, estes elementos poderão influenciar a determinação das restantes fracções de carbono para alguns métodos aplicados, sendo necessária a sua remoção prévia.

1.3 Efeitos Provocados pelos Aerossóis

1.3.1 Efeitos no Clima

As partículas atmosféricas contribuem para o efeito de forçamento radiativo (*radiative forcing*) climático. O balanço da radiação solar incidente e reemitida na e pela superfície terrestre é influenciado pelos gases e partículas presentes nas camadas atmosféricas, os quais absorvem uma parte dessa radiação. Parte da radiação incidente é transferida para a partícula ou molécula de gás absorvente, aumentando a sua energia interna, a qual é transferida para a sua vizinhança sob a forma de calor (IPCC, 2001).

Ao contrário dos gases com efeito de estufa, os quais interceptam a radiação reemitida pela superfície terrestre em forma de grandes comprimentos de onda, os aerossóis podem interceptar a radiação que atravessa as várias camadas da atmosfera em ambos os sentidos, a que entra emitida directamente pela luz solar e a reemitida pela superfície terrestre (Seinfeld 1998).

As partículas com diâmetros inferiores a 1 μm são altamente eficazes na dispersão (*scattering*) da luz emitida pelo sol que atinge a atmosfera terrestre, reenviando uma porção dessa energia para o espaço. Uma grande parte deste tipo de partículas é constituída por carbono proveniente de processos de combustão. As poeiras minerais arrastadas pelos ventos têm a capacidade de dispersar e absorver a radiação que entra e que sai da atmosfera, influenciando, por exemplo, a visibilidade e o arrefecimento terrestre. Estes efeitos têm uma importância ao nível da mesoscala, nas zonas influentes das suas fontes de emissão, como o caso de zonas industriais, urbanas ou zonas de influência de ventos provenientes de regiões áridas e secas, devido aos tempos de residência deste tipo de poluente, 1 a 2 semanas na troposfera (Seinfeld, 1998).

O constituinte atmosférico que tem a maior absorção específica de radiação solar incidente é o carbono elementar, contribuindo significativamente para o forçamento radiativo provocado pelas partículas de aerossol (Jacobson, 2001). O carbono orgânico, por sua vez, influencia principalmente a dispersão da radiação solar (Gelencsér, 2004).

O carbono orgânico tem também uma importância significativa no estudo de processos fotoquímicos ocorrentes na atmosfera, tendo o seu estudo sido aprofundado no caso da formação de *smog* fotoquímico (Dickerson *et al*, 1997).

Os aerossóis interferem directa e indirectamente no clima. O efeito directo consiste, como referido, no mecanismo pelo qual os aerossóis dispersam e absorvem radiação de curtos e longos comprimentos de onda, alterando, assim o balanço radiativo do sistema terrestre. O efeito indirecto consiste, nas alterações das propriedades microfísicas, quantidade e tempo de vida das nuvens, sendo o parâmetro principal desta actuação, a eficiência do aerossol para actuar como núcleo de condensação de nuvens (IPCC, 2007).

Os efeitos directos estão relacionados com os compostos antropogénicos, nomeadamente o CN, os quais ao absorver radiação exercem um forçamento radiativo positivo, contribuindo assim para o aquecimento global do planeta. Por outro lado, os aerossóis dispersivos de luz contribuem para um forçamento negativo, pelo facto de impedirem que uma fracção da energia solar que incidiria na superfície terrestre já não o faça, assim contribuindo para o arrefecimento do planeta (IPCC, 2007)

Os efeitos indirectos advêm do facto de ao ocorrer um aumento da concentração do aerossol com origem antropogénica ocorre um aumento dos núcleos de condensação de nuvens, levando à ocorrência de nuvens com maior número de gotículas pequenas as quais vão contribuir para o aumento do fenómeno de albedo (Seinfeld, 2006).

1.3.2 Dispersão e absorção de luz

As partículas atmosféricas, ao serem atingidas por raios solares, irradiam uma parte da energia em todas as direcções (dispersão) e absorvem outra parte a qual é convertida em energia térmica. O efeito combinado da dispersão (*scattering*) e absorção é referido como extinção (Seinfeld 2006).

A fracção de extinção de luz de uma partícula, C_{ext} , é a soma das fracções de dispersão, C_{scat} (m^{-2}) e de absorção, C_{abs} (m^{-2}), relativas à Intensidade I_0 ($W.m^{-2}$) de energia de radiação que atinge a partícula (Seinfeld, 2006), podendo ser definida pela seguinte equação:

$$C_{ext} = C_{scat} + C_{abs} \quad (eq.1)$$

O coeficiente de extinção b_{ext} (m^{-1}) indica a atenuação de luz que ocorre após a passagem de um raio de luz solar por uma camada atmosférica com concentração de N partículas por metro cúbico, correspondendo essa luz extinguida á soma da luz que é dispersa e da luz absorvida na superfície da partícula, (Seinfeld, 2006),

$$b_{ext} = C_{ext}.N. \quad (eq.2).$$

Relativamente a uma concentração mássica (C , $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), a eq.2 é definida por

$$b_{\text{ext}} = C \cdot \sigma_{\text{ext}} \quad (\text{eq.3})$$

em que σ_{ext} é o coeficiente mássico de extinção ($\text{m}^2\cdot\text{g}$) sendo constituído, analogamente, pela soma dos coeficientes mássicos de dispersão e de absorção, σ_{cat} e σ_{abs} , respectivamente.

A determinação experimental dos coeficientes de absorção baseia-se no facto de a atenuação de luz estar relacionada com a concentração das partículas pela Lei de Lambert-Beer,

$$I/I_0 = e^{-b_{\text{ext}}\cdot z} \quad (\text{eq.4})$$

sendo a redução da intensidade inicial dada por $dI = -b_{\text{ext}}\cdot I_0 \cdot dz$, em que dz é a altura da camada atmosférica e I_0 a intensidade de energia que incide e atravessa a camada dz .

No caso de partículas recolhidas num filtro, os métodos utilizados para determinação do coeficiente de absorção medem a transmissão de luz através da amostra colhida, passando a eq.4 a tomar a seguinte forma:

$$L_{\text{br}}/L_{\text{p}} = e^{-b_{\text{ext}} \cdot (V_{\text{amostra}}/A_{\text{amostra}})} \quad (\text{eq.5})$$

onde V_{amostra} é o volume de ar amostrado, A_{amostra} a área em que as partículas são recolhidas, L_{br} e L_{p} são os valores da intensidade da radiação que passa por um filtro branco e por um filtro com partículas amostradas respectivamente (Afonso *et al*, 2004).

Os valores determinados para $\sigma_{\text{abs}} = b_{\text{abs}}/C_{\text{CN}}$, em que C_{CN} é a concentração de carbono negro, variam numa gama extensa de valores compreendidos entre 3,5 e 25 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ (Castro, 1997), no entanto, é de referir que os valores de σ_{abs} determinados experimentalmente, a partir de partículas depositadas em filtro, são usualmente sobrestimados em função de no filtro, ocorrer interferência associada à dispersão da radiação pelas fibras do filtro, o que

aumenta a fracção de luz incidente nas partículas negras depositadas no filtro e, consequentemente, aumento do coeficiente de absorção do CN depositado (Afonso *et al*, 2004).

1.3.3 Visibilidade

A diminuição da visibilidade é provavelmente o mais perceptível impacto da poluição do ar. O termo visibilidade é equivalente ao alcance visual, significando a distância máxima a que é possível observar um objecto negro tendo o céu como fundo. Existem vários factores que podem determinar a perda de visibilidade, tais como: as propriedades ópticas da atmosfera, a quantidade e distribuição da luz solar, propriedades do olho humano, etc. A visibilidade é reduzida pela absorção e dispersão da luz ocorridas nos gases e partículas da atmosfera, sendo estas últimas as principais responsáveis por essa diminuição.

A dispersão provocada pelas partículas pode ser responsável por 50 a 95 % da extinção de luz, dependendo estes valores da natureza do local de estudo (urbano, rural, semi-urbano) (Seinfeld, 2006).

As partículas com maior eficiência de redução de visibilidade, por unidade de massa de aerossol, são as de diâmetro compreendido entre os 0,1 e 1 μm , sendo o carbono negro, um dos maiores responsáveis. Estudos mostram que em alguns locais, o carbono negro é responsável por cerca de 40% da redução de visibilidade (Seinfeld, 2006).

1.3.4 Efeitos na saúde humana

Os aerossóis podem contribuir para doenças pulmonares, principalmente os constituídos por partículas sub-micrométricas, que se caracterizam por serem as que penetram mais profundamente no aparelho respiratório, podendo afectar a saúde de pessoas e animais (Pio *et al*, 1992).

A capacidade de adsorção de poluentes gasosos perigosos pelo carbono negro é o problema mais relevante em termos de saúde humana deste componente. A adsorção de compostos como os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs), que têm efeitos cancerígenos,

ocorre, em função das reduzidas dimensões deste tipo de partículas, por deposição nos tecidos pulmonares (Petzold, 1995).

1.3.5 Efeitos nos materiais.

O efeito da deposição do carbono negro é detectável, através do enegrecimento das superfícies, nomeadamente em monumentos, edifícios, janelas ou tecidos, provocando problemas de deterioração, com consequentes implicações de restauro e conservação necessários dos mesmos (Simões e Ferreira, 2007). Estudos sugerem que as partículas carbonáceas também são catalisadoras de processos de oxidação de superfícies por parte do SO₂ (Sabbioni *et al*, 1996).

2 Métodos de Amostragem do Aerossol Carbonoso

A amostragem é um passo crítico e indispensável para a caracterização química do aerossol atmosférico. À exceção dos métodos de análise “*in situ*” ou em contínuo, a maioria dos métodos analíticos requerem a recolha prévia de partículas num substrato. As técnicas de amostragem de partículas podem classificar-se, basicamente, em dois grupos: filtração e impacção (Gelencsér, 2004)

A amostragem do aerossol carbonoso poderá ter associada, à partida dois factores de erro: o primeiro, o facto de uma considerável fracção do aerossol orgânico ser constituído por espécies semi-voláteis, as quais tornam a massa desta variável em função das condições ambientais; outro erro está associado aos filtros de amostragem empregues, os quais têm uma grande capacidade em absorver compostos orgânicos gasosos (Gelencsér, 2004).

Poderão ocorrer ainda outros tipos de interferências analíticas devidas por exemplo, a processos de condensação sobre o filtro, condensação e volatilização das e sobre as partículas recolhidas no filtro; reacções químicas entre as partículas depositadas e o filtro de amostragem, reacções químicas nas partículas depositadas no filtro, nomeadamente, a possibilidade de ocorrência de reacções de oxidação de espécies orgânicas depositadas no filtro por oxidantes fortes, durante processos de amostragem prolongados (Gelencsér, 2004).

2.1 Tipo de filtro a usar na amostragem de aerossóis

Os filtros que preferentemente são usados na amostragem de partículas, são os filtros de quartzo de elevada pureza. Estes filtros têm um teor em carbono orgânico muito inferior a outros, nomeadamente, os filtros de celulose. Um aspecto importante relativamente ao procedimento experimental é o tipo de armazenamento a que os filtros serão sujeitos previamente à análise, assim como os cuidados, por parte do operador, no seu manuseamento até ao momento da análise. Segundo trabalhos anteriores, os filtros que menos erros associados apresentam, são os que se sujeitaram ao tratamento por oxidação/evaporação em mufla (500 - 700°C), para reduzir o conteúdo em carbono dos

brancos. No entanto, estes requerem um armazenamento mais apropriado, visto os filtros tratados, absorverem mais facilmente compostos orgânicos gasosos e/ou dióxido de carbono do meio ambiente em quantidades significativas (Tanner *et al*, 1982).

De modo a evitar o contacto com o ar ambiente ou outras fontes de contaminação, deve-se evitar a exposição do filtro ao ar ambiente, utilizar pinças de laboratório de modo a evitar o contacto directo com o filtro, o seu transporte e armazenamento devem ser feitos em excicador, com os filtros envoltos em película de alumínio.

Os filtros de quartzo apresentam uma grande área superficial específica sendo muito eficientes na recolha de partículas de todos os tamanhos, chegando a eficiências de recolha de 100% para partículas com diâmetros acima dos 30nm. No entanto, são bons absorventes de espécies orgânicas em fase gasosa, factor que pode influenciar a determinação das concentrações de carbono atmosférico recolhido (Gelencsér, 2004).

2.2 Tipos de amostradores

As técnicas de amostragem mais utilizadas para recolha de partículas carbonáceas são as que aplicam filtros de amostragem e impacção. Ambas as técnicas poderão apresentar, á partida, erros associados à quantificação da massa de carbono recolhida, erros esses que poderão ser por excesso ou por defeito, dependendo das alterações ambientais que possam ocorrer durante o período de amostragem (Gelencsér, 2004). Algumas técnicas de amostragem aplicam métodos para correcção destes erros.

A combinação denuder – filtro de partículas, apresenta a vantagem de se poder quantificar os erros por excesso ou por defeito que poderão estar associados a este tipo de análise. Os compostos gasosos interferentes são adsorvidos pelo denuder e os compostos semi-voláteis e particulados são recolhidos pelos filtros (Gelencsér, 2004). No entanto, os denuders ao removerem os compostos gasosos alteram o equilíbrio gás/partícula e podem levar à volatilização dos constituintes orgânicos particulados semi-voláteis do filtro. Tal poderá ser corrigido com um denuder a jusante que terá que ser analisado.

A amostragem por impactores tem a vantagem de se poder fazer uma separação do aerossol por gamas de tamanho. O material para impação consiste na aplicação de filtros de quartzo para impactores de pressão normal e folhas de alumínio para impactores de baixa pressão, as quais permitem a separação para gamas sub-micrométricas de tamanho. As folhas de alumínio, têm a desvantagem, no entanto, de não se poder aplicar nalguns métodos de análise. Os impactores têm, a desvantagem de aumentar a dificuldade em remover as espécies orgânicas gasosas interferentes. É possível, no entanto, a aplicação de um denuder antes de um impactor e assim ser possível a adsorção dos compostos orgânicos gasosos. Por outro lado, as perdas de carga nos estágios inferiores poderão provocar a evaporação de compostos semi-voláteis existentes na fase particulada (Gelencsér, 2004).

3. Métodos de determinação dos componentes do aerossol carbonoso

O material carbonoso particulado pode ser determinado quantitativamente por diversas técnicas, normalmente classificadas como métodos químicos, ópticos e térmicos (Castro, 1997).

A determinação dos constituintes do carbono total (CT), carbono orgânico (CO) e o carbono elementar (CE) em aerossóis, tem uma incerteza inerente, devido à não clara distinção entre as frações CO e CE, sendo mais crítica a incerteza relativa, associada ao carbono elementar, em função de ser a fração de CT menor (Gelencsér, 2004).

Os métodos de medição do carbono elementar são vários, sendo que uma parte se baseia na forte propriedade do carbono elementar em absorver radiação de comprimentos de onda no espectro do visível. Segundo a nomenclatura aceita, estes métodos ópticos dão uma medição do carbono negro (CN), não permitindo a medição do carbono orgânico. (Gelencsér, 2004).

Os métodos térmicos, ou mais recentemente, os métodos termo-ópticos, têm a vantagem de ser possível a determinação conjunta do carbono total, elementar e orgânico, em função de um programa de temperatura, sendo, presentemente, o método termo-óptico o método não contínuo considerado mais fiável na distinção entre CO/CE (Gelencsér, 2004).

Os vários métodos de análise do aerossol carbonoso não estão de acordo entre si, sendo a sua comparação difícil de aplicar (Gelencsér, 2004)

3.1 Métodos Ópticos

Estes métodos baseiam-se no facto da atenuação de luz ser, conforme referido atrás, facilmente relacionada, com o coeficiente de absorção, dispersão e/ou extinção e admitem a correlação linear da concentração de CN com o coeficiente de absorção/extinção.

3.1.1 Método dos fumos negros (smoke shade method)

Método inglês adoptado pela Organização Mundial de Saúde e pela OCDE, consiste na medição da obscuridade da mancha de um filtro de papel utilizando-se um reflectómetro (Petzold *et al*, 1995).

Este método pode ser usado como determinante do carbono negro, em função de apresentar uma correlação unívoca entre a absorção de luz ocorrida pela mancha do filtro e a concentração de CN. A reflectância medida é fortemente dependente da quantidade de partículas recolhida, tanto na superfície do filtro como da profundidade atingida pelas partículas dentro do filtro (Gelencsér, 2004).

3.1.2 Aetalómetro

Instrumento usado para medir a concentração de carbono negro no aerossol, tratando-se de um método semi-contínuo para medição em tempo real. A técnica óptica usada consiste na medição da atenuação (ATN) da transmitância de um feixe de luz branca, que passa por uma tira contínua de filtro com partículas, a qual é atravessada por uma corrente de ar ambiente de caudal constante. A fonte de luz é uma lâmpada incandescente que emite no comprimento de onda máximo dos 880nm. O efeito do branco é medido paralelamente para cada filtro usado (Gelencsér, 2004).

A atenuação provocada pelo filtro é expressa segundo a seguinte equação:

$$ATN = -100 \ln (I/I_0), \quad (\text{eq.6})$$

com, I_0 = transmitância de um filtro branco e I = transmitância de um filtro com partículas. O coeficiente específico de atenuação do carbono negro, σ_{CN} é relacionado com a sua concentração C_{CN} ($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$) pela relação

$$\sigma_{CN} = \text{ATN} / C_{CN} \quad (\text{eq.7})$$

O aetalómetro requer calibração para o local de amostragem específico, sendo para tal necessário o recurso a outro método. O valor para o coeficiente de absorção tomado como valor padrão para o carbono negro é de $19 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ no entanto este valor varia segundo a fonte do tipo de partículas medido (Petzold, 1995).

3.1.3 Método do prato de integração (integrated plate method – IPM)

Neste método, mede-se a transmitância de um feixe de luz ao atravessar um filtro com partículas. O arranjo óptico especial que integra a dispersão de luz, provocada pela superfície do filtro e das partículas, garante que a transmissão é simplesmente devida à absorção (Gelencsér, 2004).

Neste método, as partículas colhidas encontram-se dispostas num filtro sobre uma placa de vidro opalino, que por sua vez se encontra colocada na direcção de um raio de luz.

O vidro opalino dirige a luz dispersa pelas partículas, de retorno ao detector. A quantidade de luz transmitida através do filtro de partículas, é comparada com a transmitida através de um filtro branco, sendo a diferença atribuída à absorção pelas partículas. Assumindo-se que o CE é o único absorvente particulado, então a absorção de luz é proporcional à massa do mesmo (Castro, 1997).

3.1.4 Método da esfera integradora

Método originalmente descrito por Heintzenberg, (1982), no qual uma lâmpada de halogéneo emite luz que atravessa o material particulado e ao passar por uma esfera com as paredes interiores espelhadas, permite que a luz se difunda de um modo perfeito. Tem a

vantagem de se poder utilizar tanto material recolhido em meio filtrante assim como amostras líquidas (Gelencsér, 2004).

3.1.5 Espectrometria fotoacústica

Técnica que mede a absorção de luz *in situ* das partículas em suspensão, eliminando assim as desvantagens associadas às análises com meio filtrante. Neste instrumento, a luz obtida a partir de uma fonte de intensidade modulada, é absorvida por uma amostra de aerossol contida numa caixa. As condições interiores da caixa geram uma onda sonora que pode ser detectada com um microfone.

Ao longo dos últimos anos, com o desenvolvimento de caixas ressonantes de maior sensibilidade, esta técnica tem vindo a ser melhorada. Actualmente a fonte de luz utilizada é um laser de He-Ne vermelho de comprimento de onda de 685 nm. A vantagem única deste método é a possibilidade de ser calibrado com gás padrão, o que não acontece em qualquer outro método no entanto é muito sensível aos teores de humidade relativa (Gelencsér, 2004).

3.2.Métodos Químicos

Os métodos químicos baseiam-se no facto de o carbono elementar ser de difícil extracção, quando comparado com o carbono orgânico. Determinam o carbono elementar, eliminando a fracção orgânica, que pode posteriormente ser determinada por diferença entre o carbono total (CT) e o CE. Os métodos químicos mais frequentemente referidos são: a extracção por solventes e a extracção ácida (Castro, 1997).

No método VDI, submete-se a amostra a uma extracção com solvente tolueno -2-propanol para remoção do carbono orgânico. Após secagem, os compostos orgânicos não removidos, são desabsorvidos por tratamento térmico a 200 e a 500 °C. O restante material, considerado carbono elementar, é submetido a combustão até aos 650 °C e o CO₂ libertado é determinado por coulometria (Gelencsér, 2004).

3.3 Métodos Térmicos

O carbono elementar constitui a fracção do aerossol carbonoso mais refractária termicamente, pelo que se torna possível efectuar a sua determinação através da volatilização selectiva das duas fracções do carbono particulado, CO e CE, sendo os métodos térmicos, os mais frequentemente utilizados para a determinação de CN (Castro, 1997).

Têm sido propostas várias metodologias, tendo todas por base a determinação das diferentes fracções do material carbonoso através da volatilização a temperaturas diferenciadas e crescentes. A fracção orgânica é volatilizada abaixo de 550°C e o carbono elementar, o qual volatiliza apenas em atmosferas oxidantes, entre os 650 e 1100°C sendo assim possível a distinção entre estas duas fracções (Watson *et al*, 2005).

Um dos métodos, desenvolvido por Cadle *et al.* (1990), consiste em efectuar a volatilização do carbono particulado em três passos: o primeiro consiste em aquecer a amostra rapidamente até uma temperatura de 350°C numa atmosfera de 2%O₂ em He, sendo que, o carbono que volatiliza neste passo é considerado CO; O segundo passo consiste no aquecimento da amostra até aos 600°C, em atmosfera de He puro, sendo que, o carbono que volatiliza nesta fase é considerado CO refractário e finalmente um último aquecimento com atmosfera de 2%O₂/98%He entre os 600 e 1100°C, para volatilização do carbono remanescente, que é considerado CE. O carbono volatilizado é oxidado a CO₂, o qual pode ser analisado directamente ou convertido a CH₄ para posterior detecção.

O carbono orgânico libertado a temperaturas elevadas, usualmente em atmosfera não oxidada, provoca o problema crucial associado a estes métodos: o facto de alguns componentes de CO pirolisarem e formarem material absorvente de luz e não volátil que pode ser considerado CE, associando-se um erro de análise por se sobrestimar a massa desse composto (Watson *et al*, 2005). A fracção orgânica pirolisada denomina-se carbono orgânico pirolítico (COP).

A pirólise consiste no processo pelo qual alguns compostos orgânicos, a temperaturas elevadas alterarem a sua composição química, adquirindo uma estrutura semelhante à do

carbono elementar (Castro, 1997). Este fenómeno observa-se pelo escurecimento de um filtro de partículas com material carbonoso, ao ser submetido a temperaturas elevadas (aproximadamente 600°C).

O aquecimento rápido, numa atmosfera de O₂, numa primeira fase, é necessário para favorecer a desadsorção dos componentes orgânicos, o que minimizará o fenómeno da pirólise; o aquecimento numa atmosfera sem oxigénio, na segunda fase, permite a volatilização do CO menos volátil e a não volatilização do CE e o aquecimento, na fase final, entre 650 e 1100°C, em atmosfera oxidante, permite a volatilização do carbono elementar.

No entanto, o método de Cadle *et al.* não garante que uma parte do CE não volatilize nas duas primeiras fases, nem garante que a pirólise não ocorra (que mesmo em menor grau, normalmente, ocorre nas duas primeiras fases), com a adição de O₂ (Castro, 1997), permitindo apenas a remoção por oxidação do COP à medida que este se forma. O fenómeno da pirólise é função de diversos parâmetros que caracterizam o modo de operação de cada sistema analítico, como sejam a temperatura a que se promove a volatilização, a duração do período a que a amostra fica sujeita a cada temperatura, a velocidade a que se aquece a amostra e o meio gasoso em que se efectua a volatilização. Não é claro o modo como o programa de temperatura afecta a pirólise, verificando-se no entanto, que um aquecimento mais lento a temperaturas mais elevadas, origina uma maior fracção de orgânicos pirolisados nas amostras analisadas. (Shah e Rau, 1991 *in* Castro, 1997). O tipo de carbono orgânico de cada amostra também pode favorecer o fenómeno da pirólise, nomeadamente, CO mais oxidado e polar pirolisa mais facilmente (Afonso *et al.*, 2004).

Algumas metodologias pretenderam minimizar o efeito da pirólise: utilizando uma temperatura mais reduzida de volatilização da matéria orgânica; por extracção prévia da matéria orgânica por processos químicos (método VDI); mantendo em contacto directo as amostras, com meios oxidantes como dióxido de manganês (método TMO) ou por introduzir a amostra, 1 minuto, numa temperatura de 650°C de modo a ser removida parte

da fracção orgânica, e assim reduzir a fracção de carbono orgânico pirolisado (Gelencsér, 2004).

3.4 Métodos termo-ópticos para análise de CO/CE

3.4.1 Método termo-óptico por reflectância (TOR)

Método desenvolvido por Huntzicker *et al.* (1982), no qual, é aplicado um analisador constituído por três partes principais: o sistema de combustão, o sistema de reflectância e controlo por microprocessador. O filtro de quartzo com a amostra é submetido, inicialmente, a combustão até 350 °C numa atmosfera oxidante de 2% O₂ – 98% He. O carbono volatilizado é oxidado a CO₂, por meio de um catalisador (MnO₂) a 950 °C, reduzido posteriormente a CH₄ e este medido num detector por ionização de chama.

Numa segunda fase, altera-se a atmosfera não oxidante para He puro, e eleva-se a temperatura para 600°C, dando-se a volatilização do carbono orgânico remanescente.

A finalidade dos dois passos de temperatura para volatilização do carbono orgânico é a minimização do fenómeno de pirólise (ver secção 3.3), no entanto, após o aquecimento a 600°C o carbono que permanece no filtro inclui o CE original e carbono orgânico pirolítico (COP).

Numa última fase, a zona de combustão da amostra é submetida a um programa de temperaturas entre os 400 e os 600 °C, alterando-se o gás de arraste para a mistura de O₂-He, provocando a oxidação lenta do COP e CE restante no filtro.

Durante a análise, a correcção da pirólise é feita por medição da reflectância da luz de um laser He-Ne, de comprimento de Onda de 633 nm, que é colocado a incidir no filtro com a amostra. A luz de laser ao incidir sobre o filtro com partículas, é reflectida e detectada por uma célula fotoelétrica. Todo o sistema de análise é controlado por computador (Johnson, 1981).

Na segunda fase de determinação de carbono orgânico, ocorre uma significativa carbonização (escurecimento) do material do filtro, provocando uma perda acentuada do sinal da reflectância, correspondendo ao momento em que ocorre a pirólise. Na ultima fase

de aquecimento (400 a 600°C), ao dar-se a volatilização dos compostos restantes do filtro, este vai-se tornando branco e o sinal do laser atinge o seu valor inicial, correspondendo esse ponto ao início da libertação de carbono elementar presente inicialmente (Gelencsér, 2004).

Este processo admite que todo o enegrecimento que ocorre durante a fase de volatilização do material orgânico se deve à pirólise de parte dos seus constituintes; assim, a nível analítico, à fracção encontrada de COP é adicionada a fracção orgânica que volatilizou nas primeiras fases de aquecimento, obtendo-se a quantidade total de carbono orgânico existente na amostra.

O analisador de carbono por reflectância termo-óptica DRI (DRI, 2000), é uma versão modificada do analisador anterior, no qual se aplicam os mesmos princípios, em que as amostras são submetidas a programas de temperatura sequenciais, e a carbonização da amostra é monitorizada pela reflectância do filtro, com uma luz de laser de 632,8 nm.

Apresenta no entanto variações, nomeadamente, referentes às atmosferas a que se sujeitam as amostras ao longo da análise e aos passos de temperatura aplicados. Assume que os compostos orgânicos podem ser volatilizados numa atmosfera sem oxigénio (em He puro), e que o carbono elementar não volatiliza nessas condições.

A amostra é sujeita a um programa de temperaturas de sete patamares ascendentes repartidos em dois passos: num primeiro passo, em atmosfera de He puro, até aos 550°C e num segundo passo, em atmosfera oxidante de 2%O₂ e 98%He, entre os 550 e os 800°C. As fracções de carbono libertado, em cada um deles pode ser definido individualmente assim como o COP volatilizado. Todo o carbono volatilizado é oxidado a CO₂ em leito de MnO₂ mantido a 912°C, e este reduzido a CH₄. O metano é posteriormente quantificado num detector por ionização de chama (DRI, 2000).

Nos métodos térmicos e termo-ópticos, é necessário a aplicação de um gás inerte, que não seja reactivo com os compostos de carbono nas atmosferas não oxidantes, utilizando-se por essa razão He; no entanto é possível a aplicação de outro tipo de gás desde que se mantenha o princípio de não reactividade. Por outro lado, a amostra tem de ser estar colocada numa corrente gasosa de arraste, para que os compostos ao volatilizar, sejam

arrastados para o meio oxidante de MnO₂, mantendo-se assim uma corrente gasosa em todo o processo de análise.

3.4.2 Método termo-óptico por transmitância (TOT)

Método equiparado ao método TOR, à exceção de neste método se medir a transmitância de uma luz de laser que atravessa a amostra, de modo a corrigir o fenómeno de pirólise de uma parte do carbono orgânico recolhido nas amostras de partículas.

Os métodos TOR e TOT, apresentam os mesmos resultados para partículas libertadas por motores a diesel, mas os valores de CE, determinados por reflectância, geralmente são superiores para outro tipo de aerossóis (Gelencsér, 2004).

A diferença entre os dois métodos, está relacionada com o modo de deposição do material particulado no filtro de amostragem, no momento da recolha. Segundo estudos de J. Chow (2004), 80 % do material depositado permanece entre a superfície e a metade interna do filtro de amostragem. A volatilização do COP dá-se gradualmente, observando-se que uma parte deste material ainda permanece no filtro, quando uma grande fracção depositada na superfície já volatilizou. (Chow *et al*, 2004). O material que já volatilizou da superfície do filtro, condiciona a um maior embranquecimento de essa zona e maior capacidade de reflexão de luz, permitindo, no método por reflectância (TOR) a subida do sinal do laser até ao valor inicial, mais cedo que no método TOT. Consequentemente, os valores do método TOT serão mais correctos, visto o método TOR sobrestimar a quantidade de CE.

A análise da informação em ambos os métodos é feita através de termogramas conforme o exemplo apresentado na Fig.2. Neste gráfico são apresentadas os três sinais necessários à análise termo-óptica (temperatura, sinal de laser e concentração de carbono) pelo método TOT.

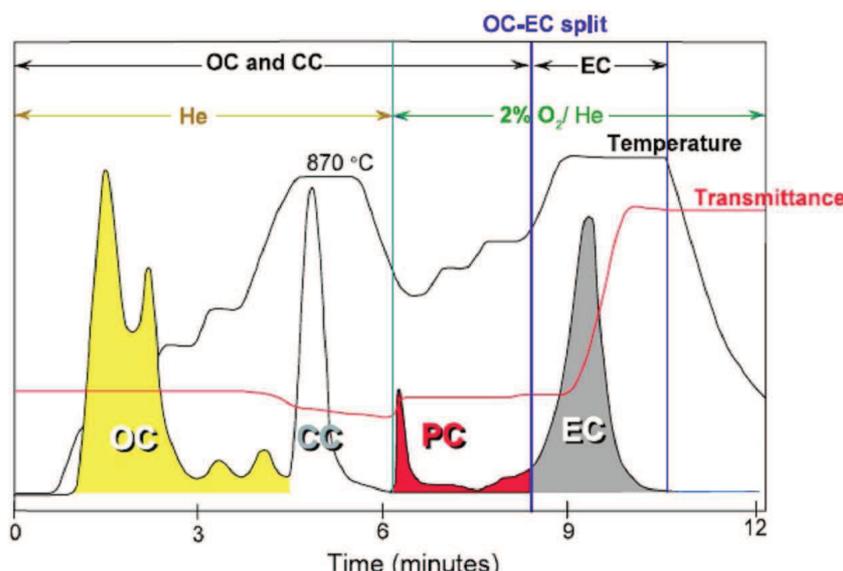


Figura 2 – Esquema de um termograma da análise termo-óptica pelo método TOT. Observam-se as concentrações das frações de carbono de uma amostra de aerossol que consistem em carbono orgânico (OC), carbonatos (CC), carbono pirolítico (PC) e carbono elementar (EC). (adapt. de Colbeck, 2008).

A última geração de analisadores termo-ópticos tem associados os dois métodos, (TOR/TOT) tendo sido desenvolvida de modo a resolver as diferenças entre os dois métodos (Gelencsér, 2004).

A grande limitação do método termo-óptico está relacionada com a capacidade de corrigir o fenómeno da pirólise. A possível alteração, da estrutura do CN e a existência de compostos orgânicos corados e carbonatos nas amostras, poderão influenciar a determinação da quantificação da matéria pirolisada.

Os dois programas de temperaturas mais usados para a análise de carbono particulado, são o programa NIOSH e o IMPROVE (ver secção 5.), os quais diferem principalmente no tempo de residência em cada passo de temperatura (Gelencsér, 2004).

3.5 Comparação entre Métodos

Os métodos químicos apresentam dificuldades na distinção entre carbono orgânico e carbono elementar, por necessitarem de grandes quantidades de amostra e por não conseguirem uma separação eficiente (Afonso et al, 2004). Na extracção por solventes, por exemplo, o CE é sobrestimado, uma vez que não é possível a extracção de toda a fracção orgânica do material particulado (Castro, 1997).

O método VDI, método standard na Alemanha, apresenta boa concordância para a análise de carbono total, apresentando desvios padrões inferiores a 10%, no entanto, apresenta valores sobrestimados na análise de carbono elementar, relativamente aos métodos termo-ópticos (Gelencsér, 2004).

O Aetalómetro, apesar de ser um aparelho muito sensível, permite medições quase contínuas no local. Este método apresenta importantes limitações devido á variação de valores de σ_{BC} ($3,5 - 25 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), muito dependente da massa de ar colhida, tornando assim o método pouco preciso. É no entanto um método interessante, quando se pretende efectuar o estudo da variabilidade dos níveis de CN, pelo facto de permitir períodos de amostragem muito reduzidos e por funcionar praticamente em contínuo (Castro, 1997).

O método dos fumos negros apresenta a desvantagem de ter um limite de detecção elevado, não sendo possível determinar fracções de carbono não extraível, inferiores a $5 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ no entanto pode servir como método de rastreio para contaminações pesadas de fumos negros (Petzold, 1995).

Os métodos termo-ópticos são os que apresentaram os valores mais correctos para o carbono elementar, sendo no entanto o método TOT mais correcto que o TOR (Gelencsér, 2004).

4. Analisador termo-óptico por transmitância da Universidade de Aveiro

O método desenvolvido do Departamento de Ambiente e Ordenamento (DAO) da Universidade de Aveiro (UA) por Pio *et al.* (1994), consiste num sistema termo-óptico similar ao desenvolvido por Huntzicker *et al.* (1982). Baseia-se na medição da transmitância da luz que atravessa um filtro de quartzo com amostra, com controlo de gases na zona de volatilização do material carbonoso particulado (Fig.3).

Numa primeira fase, dá-se o aquecimento controlado da amostra em atmosfera não oxidante de N₂ com a volatilização sucessiva dos compostos orgânicos carbonosos. Numa segunda fase, após a volatilização de todo o carbono orgânico, altera-se a corrente de gás de arraste para uma mistura de ar/N₂, com 4% de O₂, onde juntamente com a elevação da temperatura se dá a oxidação e volatilização do carbono pirolítico e elementar.

Com o intuito de corrigir o erro na quantificação de carbono negro (CN) associado ao fenómeno da pirólise de compostos orgânicos, o enegrecimento do filtro é monitorizado por medição da intensidade de luz emitida por um laser vermelho de comprimento de onda de 632 nm e transmitida através do filtro no decorrer de cada análise. A referida monitorização permite determinar o ponto de diferenciação entre o carbono pirolítico e carbono elementar original da amostra. A introdução de oxigénio vai permitir que o carbono pirolítico e o carbono negro oxidem de modo a que os valores de transmitância medidos atinjam os equiparados a um filtro de quartzo limpo. No ponto em que o valor do laser iguale o sinal inicial é o ponto de separação entre o carbono negro e carbono formado pela pirólise dos compostos orgânicos (Castro, 1997).

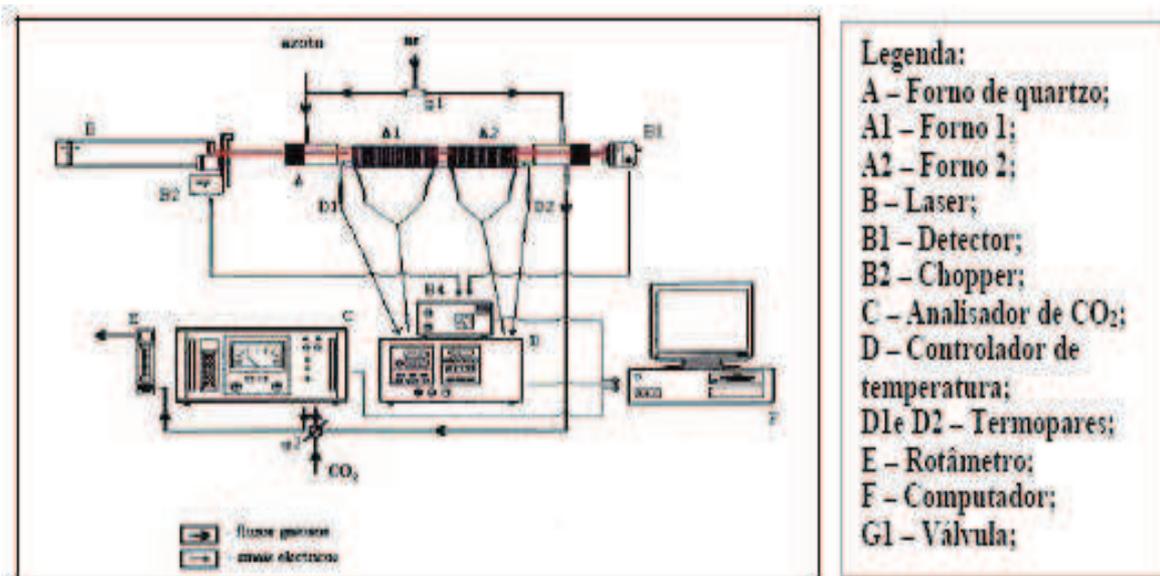


Figura 3 – Esquema do Sistema Termo – Óptico utilizado no Departamento de Ambiente da Universidade de Aveiro para a medição de Carbono Negro e Carbono Orgânico em partículas atmosféricas (Castro, 1997).

A amostra é colocada verticalmente no forno de quartzo (A1), estando este com atmosfera controlada (inicialmente com N₂ e posteriormente com N₂/Ar) e onde se faz variar o aquecimento em intervalos de temperatura definidos. O forno A2, mantido a uma temperatura constante de 650°C, é atravessado longitudinalmente por uma vareta de quartzo transparente, sendo preenchido com Óxido Cúprico (CuO(II)), o qual vai servir de catalisador no processo de oxidação dos compostos volatilizados no forno A1. No segundo forno A2 ocorre a passagem de ar durante todo o processo, de modo a garantir que a oxidação seja o mais eficiente possível. Na primeira fase a corrente de ar é inserida no forno A2 e no início da segunda fase, por meio de uma válvula tripla, faz-se mudar esta corrente para o primeiro forno e adiciona-se à corrente de N₂ já existente. A oxidação no segundo forno, vai transformar os compostos carbonosos volatilizados em CO₂, o qual será posteriormente determinado por um analisador de CO₂ (espectrofotómetro de infravermelhos não dispersivo, NDIR) (Castro, 1997).

A amostra é colocada num pequeno tubo de quartzo que é introduzido e deslocado até ao final do forno A1. O laser B é dirigido longitudinalmente aos dois fornos, atravessando a extremidade de vidro no forno A1 e seguindo colinearmente com o eixo do forno até incidir na amostra. A vareta de quartzo, colocada no interior do forno A2 conduz a radiação transmitida através da amostra ao detector B1 (Castro, 1997).

Associado ao laser existe um sistema de filtragem de sinal luminoso, constituído por um *chopper* (B2) e um amplificador *lock-in* (B4), que permite eliminar a interferência causada por outras fontes luminosas, como é o caso do rubor resultante do aquecimento das resistências eléctricas que envolvem os fornos. O *chopper* permite que a luz de laser incidente na amostra, não seja contínua, tornando-se assim num raio de luz pulsado, com uma frequência de pulsação conhecida. Os valores de sinal de luz, lidos no momento de não incidência (intervalo de pulsação) do laser são os correspondentes a sinais de fontes interferentes, sendo possível assim filtrar esses valores, de modo a não criarem erros de análise.

O aquecimento é controlado por dois controladores PID (D), os quais consistem em dois componentes electrónicos, que têm associado um software que controla a potência emitida por dois *tiristors* a cada resistência de aquecimento. Nos PIDs programam-se os patamares de temperaturas conforme o protocolo de análise requerido para cada forno (ver secção 5).

Toda a informação ao longo da análise (temperatura, sinal do laser, concentração de CO₂) é enviada a uma placa de aquisição de dados de 16 bits, através de sinais eléctricos, e desta ao computador (F). Válvulas, um rotâmetro e um medidor de caudal mássico, controlam e medem os caudais de azoto (N₂) e ar (O₂), que estão a ser introduzido no forno.

5. Protocolos de análise termo-óptica

Existem diferentes metodologias de análise termo-óptica, sendo a principal diferença baseada nos programas de temperatura e métodos ópticos de correcção da pirólise.

Os protocolos IMPROVE (*Interagency Monitoring of Protected Visual Environment*) e NIOSH (*National Institute of Occupational Safety and Health*) são dois exemplos de programas de temperaturas aplicados nos métodos termo-ópticos, para a quantificação de CO e CN. O protocolo IMPROVE usa o conceito da reflectância, enquanto o NIOSH usa a transmitância para determinar a correcção da pirólise (Afonso *et al*, 2004).

No analisador actualmente utilizado no Departamento de Ambiente e Ordenamento (DAO) da UA, aplica-se uma combinação entre os dois protocolos, a qual apresenta a vantagem de ser menos susceptível a interferências analíticas (Afonso *et al*, 2004), tendo sido o programa aplicado nos testes no presente projecto (Tab.1 e Fig.4).

Tabela 1 – Temperaturas e atmosferas aplicados no protocolo do analisador termo-óptico do DAO.

Atmosfera	Tempo(min)	Temperatura(°C)
N2	0	150
	4	150
	4	350
	8	350
	8	600
	13	600
	16	300
N2 + Ar	17	350
	24	500
	24	850
	30	850
	30	15

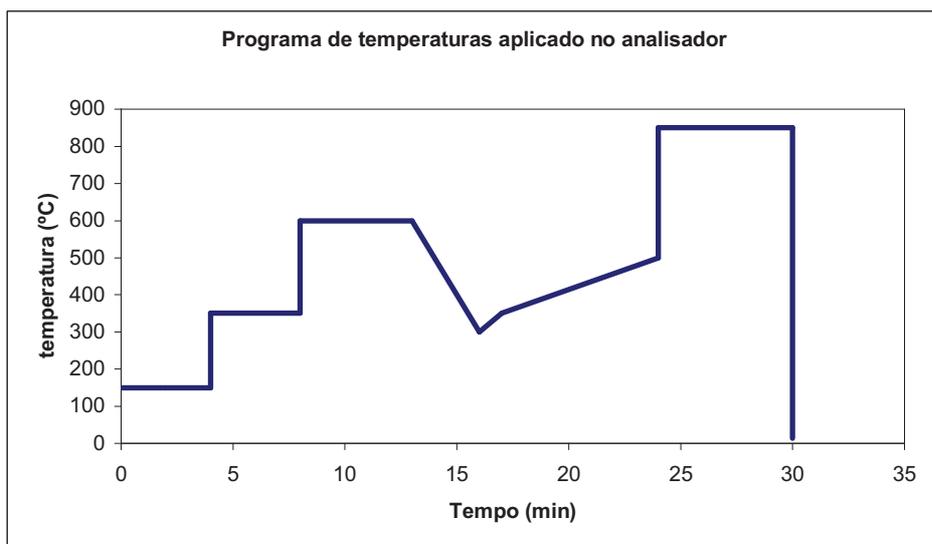


Figura 4 - Gráfico ilustrativo do programa de temperaturas aplicado no analisador termo-óptico do Departamento de Ambiente da UA

6. Automatização de analisador termo-óptico

O objectivo do presente trabalho é automatizar o processo de análise termo-óptica aplicado actualmente no Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro.

Tendo por base de trabalho todo o sistema actualmente utilizado, procedeu-se ao projecto e montagem de um analisador tendo em vista a melhoria e automatização do sistema.

Em função dos bons resultados do analisador actual, os aspectos a tentar melhorar estão relacionados com a parte física do analisador e não relacionados com o método de análise em si, tentando-se manter o processo de operação o máximo possível igual ao anterior.

O projecto foi executado em parceria com um aluno do Departamento de Electrónica e Telecomunicações da Universidade de Aveiro, que foi responsável por automatizar o sistema de controlo de temperaturas do forno, estruturar o sistema de conexão dos acessórios electrónicos e automatizar o software informático de controlo da operação do analisador. Este foi executado em ambiente LABVIEW, utilizando-se a estrutura base do programa utilizado actualmente.

Os aspectos principais considerados no projecto tiveram por base trabalhos realizados anteriormente por outros investigadores da área do aerossol carbonoso e especificamente, relacionados com o método termo-óptico.

Os objectivos considerados importantes como ponto de partida para o projecto de melhoria e automatização do analisador foram 4:

1- Substituição do conjunto *laser – chopper – Amplificador lock in – detector* (Fig.3), por um laser pulsado e um fotodetector de avalanche, associados a um filtro digital, executado em software Labview, podendo-se assim manter o mesmo princípio do objectivo do *chopper*, o qual exerce a função de corrigir os erros de leitura do analisador, associados a interferências de outras fontes luminosas, nomeadamente luz ambiente ou a radiação emitida pela ruborização das resistências do forno. Essa alteração permite a automatização

do sistema óptico, a diminuição do espaço físico ocupado pelos acessórios e a tornar mais precisa a correcção de erros associados.

2 – Automatização do controlo informático do analisador por meio de software em Labview, nomeadamente, do PID (*proportional–integral–derivative controller*), sistema de controlo dos *tiristors* (instrumentos electrónicos que debitam, por conexão eléctrica, potência às resistências de aquecimento do forno), que será desenvolvido no software e controlo informático da temperatura. Até ao momento, o processo de controlo da análise (computador) e o de controlo de temperatura (D, Fig. 3) estão separados fisicamente, sendo um dos objectivos do presente trabalho, o controlo total do processo de análise e do programa de temperaturas por meio de software informático, de modo a tornar o processo mais automatizado e mais prático ao nível da utilização, com vista a permitir programar as temperaturas de um modo mais directo e maleável no computador.

3 – Alteração da estrutura física do analisador, procedendo-se à alteração da disposição dos acessórios ópticos em relação ao forno, tentando-se colocar o sistema *laser - detector* de um modo perpendicular ao tubo de quartzo, fazendo passar a luz de laser através do tubo de quartzo e pelo filtro com partículas atmosféricas. Com esta nova disposição, pretende-se a diminuição da interferência de outras fontes luminosas assim como a diminuição do espaço físico ocupado pelo sistema óptico. No analisador actual, o espaço físico entre laser e detector é cerca de 120 cm, tentando-se com esta alteração a redução desta distância. Também se pretende alterar o modo de colocação da amostra no analisador conforme ponto 4, com o objectivo de facilitar e automatizar a introdução das amostras.

Outra alteração física é a redução do diâmetro do tubo de quartzo aplicado aos fornos de aquecimento. Actualmente aplica-se um tubo de quartzo de cerca de 25 mm de diâmetro externo, o qual se substituirá por um tubo de cerca de 19 mm de diâmetro externo. Por um lado, ao alterar a disposição do sistema óptico, em que se faz passar a luz de laser pelo tubo de quartzo, diminui-se o espaço de tubo que será atravessado pela luz de laser, em relação a tubos de maior diâmetro, para diminuir a dispersão de luz; por outro lado, espera-se conseguir aumentar a sensibilidade do processo analítico, visto que ao diminuir o diâmetro do tubo, o tempo de residência dos compostos volatilizados dentro do tubo, diminui,

permitindo que o analisador de CO₂ capte sinais de concentração mais rapidamente, tornando a detecção mais sensível a picos de concentração de carbono. Esta alteração tem uma limitação à partida, relativamente ao analisador actual, que é o facto de diminuir a gama de áreas dos filtros de amostragem que podem ser colocados, limitando à aplicação de filtros com amostra com o máximo de 113mm², no caso de filtros circulares.

4 - Automatização do processo de colocação da amostra, que actualmente consiste na colocação do filtro de amostragem num pequeno tubo de quartzo, o qual é colocado manualmente dentro do forno com uma vareta de metal. Adaptou-se na extremidade do tubo de quartzo, onde se introduz a amostra, um sistema mais automatizado de colocação dos filtros de amostragem. Este novo processo tem a vantagem de se poder utilizar outros tipos de filtros que não circulares e evita-se alguma perda de amostra associada ao excessivo manuseamento por parte do operador.

6.1. Estrutura final do analisador

O trabalho seguiu 3 fases sendo uma primeira fase de escolha de material, uma segunda fase de construção do analisador e montagem dos acessórios electrónicos e uma terceira fase de testes e estrutura definitiva do analisador.

O esquema do corpo principal do analisador desenvolvido neste projecto, é apresentado na Figura 5, no qual se enumeram as suas partes constituintes, desenvolvidas ao longo do tempo de realização do trabalho.

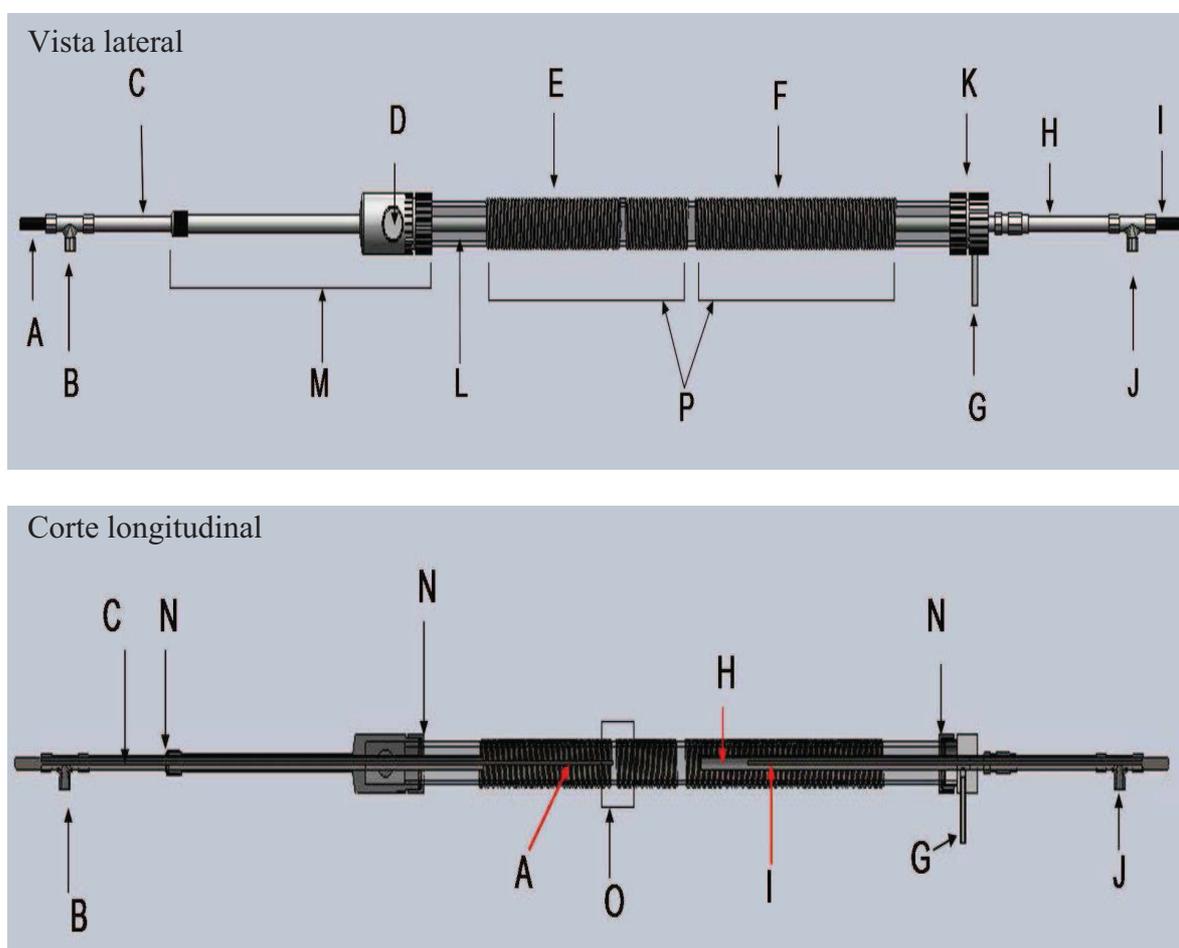


Figura 5 – Vista lateral e corte longitudinal do analisador termo-óptico C desenvolvido para o Departamento de Ambiente e Ordenamento da UA

Legenda: A – Termopar do forno 1; B Entrada de gases no forno 1; C – Tubo de aço amovível para transporte da amostra e de gás de arraste; D – Câmara de entrada da amostra; E – Forno 1; F – Forno 2; G - Saída dos gases de amostragem; H - Tubo de aço fixo para entrada de ar; J - Entrada de gases para o forno 2; I - Termopar do forno 2; K – Peça em aço para fecho do forno 2; L – Tubo de Quartzo; M – Câmara em aço, de entrada da amostra; N – O_rings para isolamento; O – Zona de colocação do filtro de amostragem. P – Resistências eléctricas para aquecimento.

O desenvolvimento do programa de software para controlo do sistema de análise foi realizado ao longo de todo o projecto

A estrutura do analisador é similar ao utilizado actualmente no DAO, sendo constituído por um tubo de quartzo (L), no qual vão estar os dois fornos (E) e (F), constituídos por duas resistências de aquecimento que envolvem o tubo de quartzo exteriormente (P), sendo no primeiro forno (E) colocado o filtro de amostragem e no segundo (F) a ocorrência da reacção de oxidação. A resistência do forno 1 (E) tem uma pequena abertura de 0,5 cm na zona do tubo de quartzo, onde é colocada a amostra que se vai analisar. Esta abertura é para que passe a luz de um laser utilizado para correcção da pirólise durante os processos de análise

No interior do tubo de quartzo, vão estar colocados dois tubos cilíndricos (C) e (H) pelos quais se farão passar os gases necessários á análise.

O tubo (C) é móvel de modo a correr longitudinalmente no interior do forno 1, entre a câmara de entrada da amostra (D) e a zona de volatilização da amostra (O). Este tubo vai servir de suporte ao termopar (A) de controlo da temperatura do forno 1. Este termopar é introduzido no interior do tubo até ao local de volatilização da amostra e move-se com o tubo cilíndrico.

O tubo cilíndrico (H) é fixo e é colocado longitudinalmente no interior do forno 2. No interior deste tubo é introduzido o termopar (I) de controlo da temperatura do 2º forno.

O fecho do forno é feito com dois acessórios em aço (M) e (K) cilíndricos, os quais são perfurados segundo o eixo longitudinal para a passagem dos tubos C e H, respectivamente. A junção entre estes acessórios e o tubo de quartzo é feita com o_rings Viton (N) de modo não permitir a fuga de gases durante o processo de amostragem. Além destes foram colocados outros dois o_rings, um no fecho da tampa da câmara de entrada da amostra (D) e outro na extremidade do acessório M para evitar fuga de gases.

Cada tubo de aço, (C) e (H), tem acoplado nas suas extremidades exteriores, os acessórios para entrada dos gases (B) e (J) necessários à análise. Os gases movimentar-se-ão no interior de cada tubo até aos respectivos fornos.

Na entrada (B) far-se-á passar inicialmente N₂ para o forno 1 (E) e posteriormente N₂ e Ar conforme o protocolo de temperaturas aplicado (Tab. 1). Na entrada (J) far-se-á passar ar para o 2º forno, durante a primeira fase de aquecimento. A saída dos gases do analisador é feita pela extremidade (G), conforme o sentido da corrente de gases durante a análise.

O filtro com a amostra é introduzido na câmara de entrada (D) e transportado desde essa posição, pelo interior do tubo de quartzo, por meio do tubo C, até ao local onde se dará a volatilização do material particulado (O). O filtro é transportado num acessório, fixo ao tubo (C), para se proceder a análise. Nesse momento aplica-se o aquecimento do forno 1 conforme o programa de temperaturas referido, inicialmente numa atmosfera não oxidativa N₂, e posteriormente numa atmosfera de 4%O₂/96%N₂. Após volatilizados, os compostos orgânicos gasosos serão arrastados para o forno 2, o qual é preenchido interiormente com óxido cúprico a 650°C para que ocorra oxidação a CO₂ de todo o carbono volatilizado no forno 1.

O CO₂ final será arrastado pela corrente de gases até à saída (G) e daí para um analisador de CO₂ do tipo NDIR.

A disposição adaptada para o laser e o detector (Fig.6) decidiu-se após testes de transmitância e temperatura (ver capítulo 9), colocando-se o laser e o fotodetector numa posição vertical, em lados opostos ao tubo de quartzo.

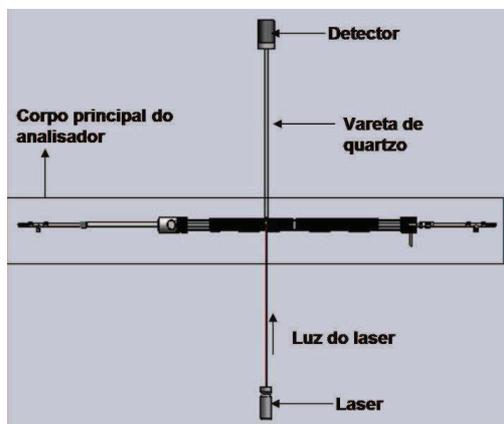


Figura 6 - Posição do laser e fotodetector, na vertical, relativamente ao corpo principal do analisador.

Situando-se o laser numa posição inferior relativamente ao forno e o detector numa posição superior.

A luz de laser é conduzida até á zona do forno onde está colocada a amostra, atravessa as paredes do tubo de quartzo, passa pelo filtro com amostra e incide numa vareta de quartzo, que servirá para conduzir a luz emitida entre o tubo de quartzo e o detector (ver secção 7.3), colocada de modo a que a extremidade fique encostada ao forno, na zona (O).

A amostra será colocada na zona de volatilização numa posição horizontal (Fig.7), devendo permanecer o mais próximo possível da zona interna do tubo, onde incide a luz de laser, para minimizar as perdas de transmitância por reflexão. O laser ao incidir na superfície do tubo sofre reflexão nas paredes deste, aumentada devido à forma convexa do tubo de quartzo. A luz deve incidir de uma forma perpendicular às paredes do tubo de modo a minimizar esse fenómeno.

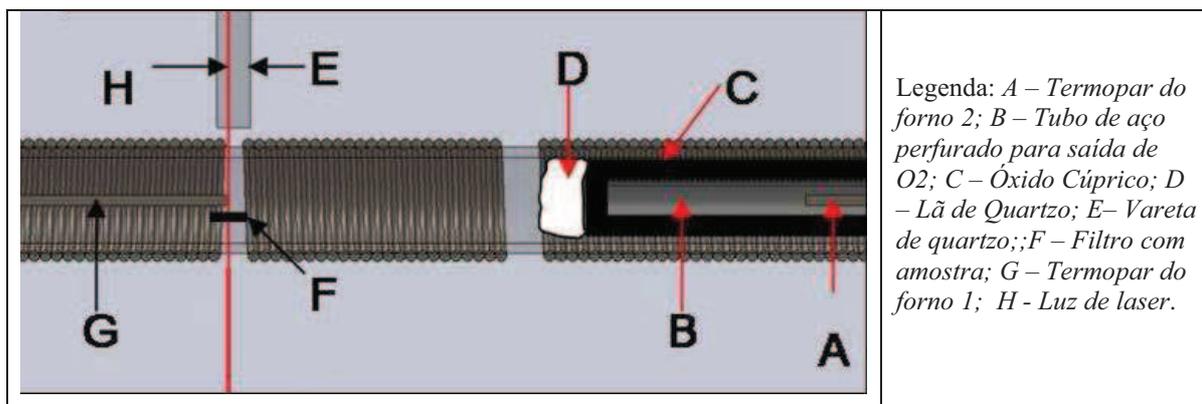
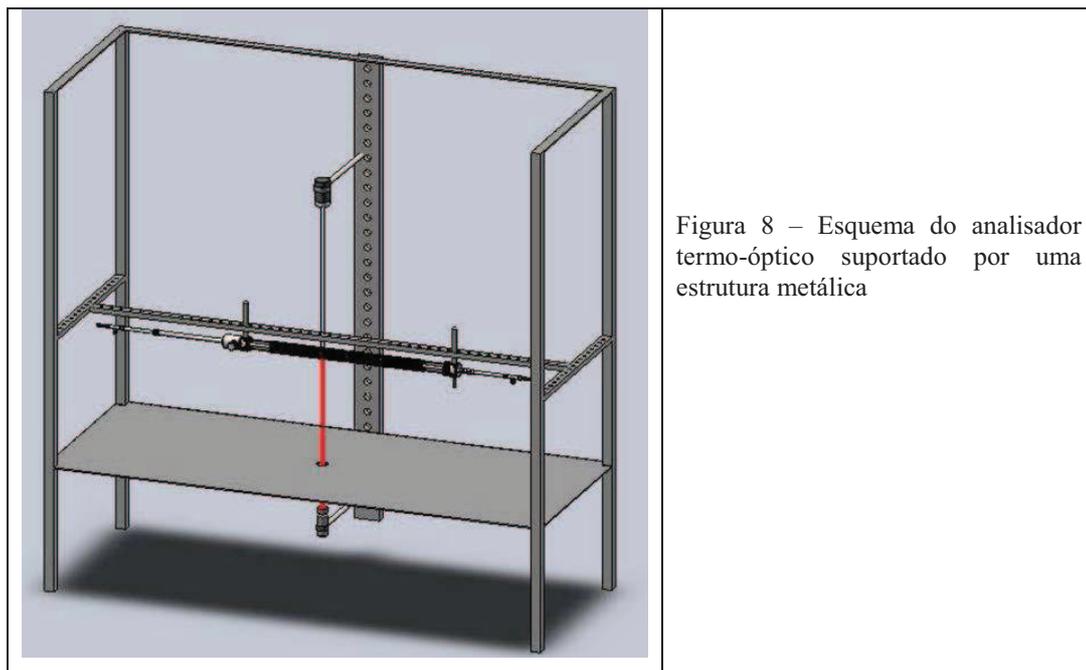


Figura 7 – Pormenor da zona de localização da amostra, em corte longitudinal.

O analisador termo-óptico foi montado numa estrutura metálica que lhe serve de suporte (Fig.8) e colocado todo o sistema numa bancada de laboratório (Fig.9).



Na zona inferior da estrutura foram colocados (Fig.9 e Fig.10):

- Caixa com dois tiristors, aparelhos que debitarão a potência necessária às resistências de aquecimento e os quais são controlados por um PID digital, executado no software de controlo do analisador;
- Caixa com placa digital com um circuito de leitura, sistema electrónico que conecta todos os aparelhos eléctricos à placa de aquisição de dados e transforma o sinal de corrente (mA) do detector em sinal de tensão (mV);
- Placa de aquisição de dados, sistema electrónico que envia ao sistema informático os sinais lidos pelos aparelhos de medição (fotodetector e termopares de aquecimento) e emite as ordens informáticas de controlo da operação (temperatura, pulsação e potência do laser e controlo de electroválvula) do analisador aos sistemas electrónicos;
- Placa digital de ligação da electroválvula;
- Analisador de CO₂.

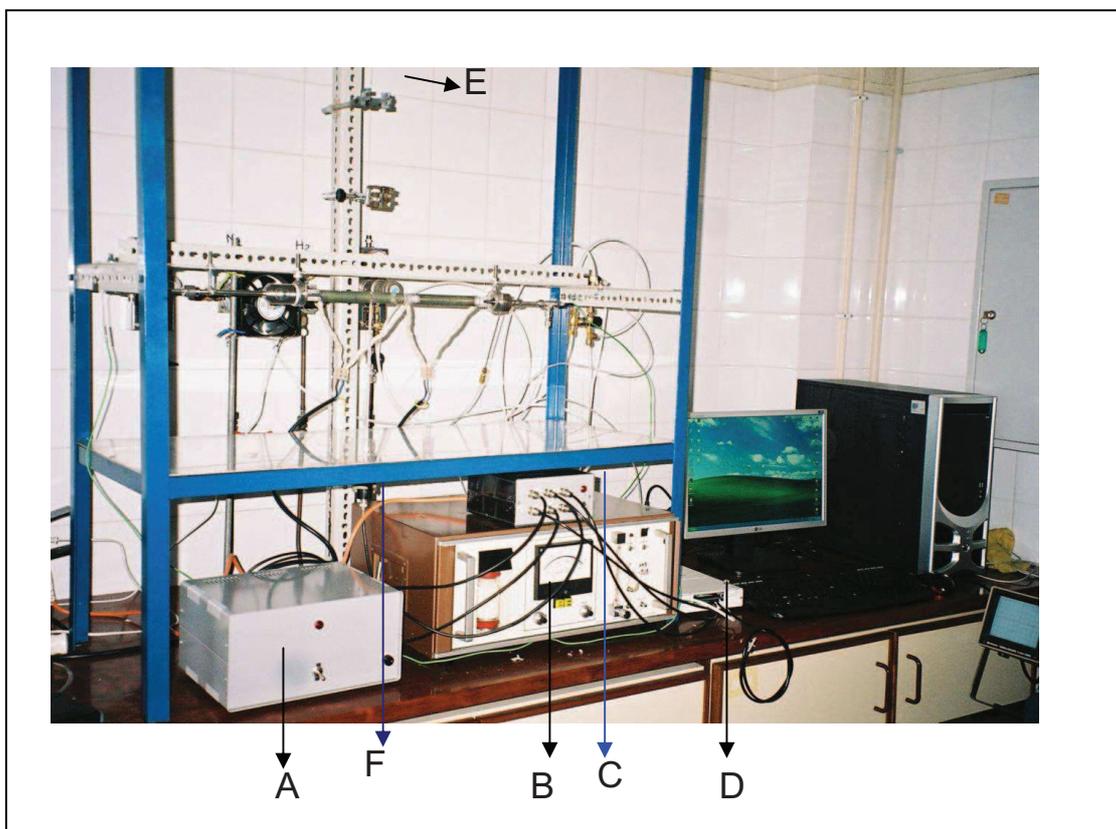


Figura 9 – Sistema do analisador termo-óptico C do Departamento de Ambiente e Ordenamento da UA.
Legenda: A – Caixa com 2 tiristors; B – Analisador de CO₂; C – Caixa com placa digital; D – Placa de aquisição de dados; E – Local reservado ao detector; F- Laser



Figura 10 – Estrutura final do analisador termo-óptico C do DAO

O esquema das conexões eléctricas entre todos os aparelhos, está apresentado na Fig.11.

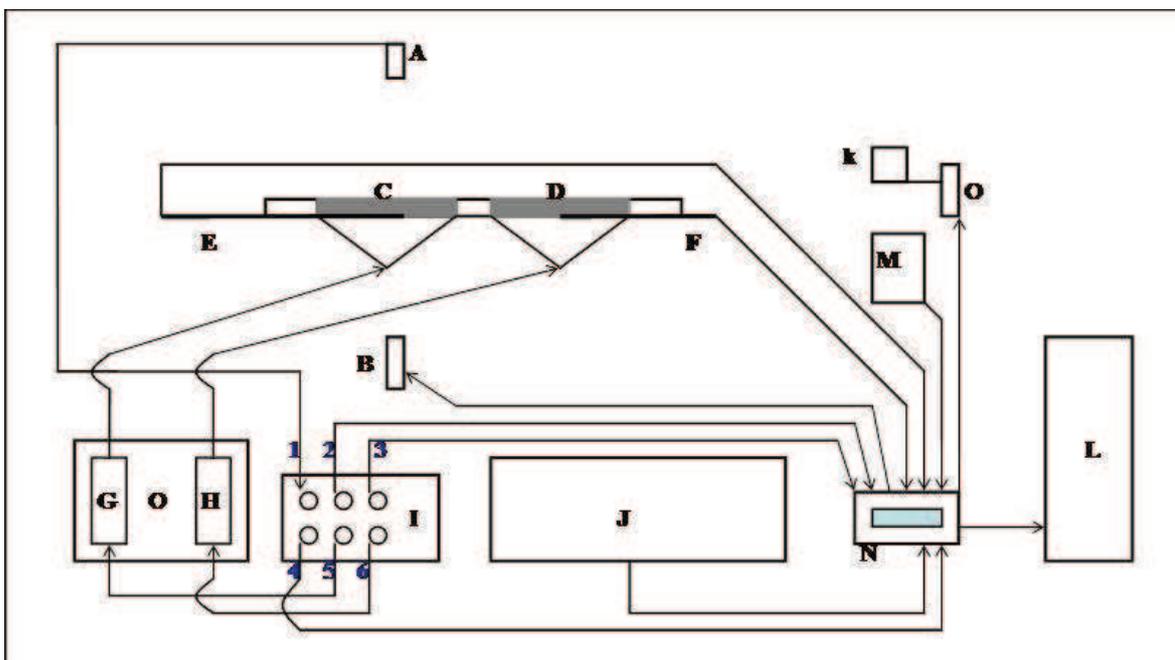


Figura 11 – Esquema das conexões eléctricas entre os aparelhos pertencentes ao sistema de análise.

Legenda: A – Detector; B- Laser; C – Forno 1; D – Forno 2; E – Termopar do forno 1; F – Termopar do forno 2; G – Tiristor do forno 1; H – Tiristor do forno 2; I – Placa digital; J – Analisador de CO₂; K – Electroválvula; L – Computador; M – Medidor de Caudal Mássico (MCM); N – Placa de aquisição de dados; O – Placa digital de controlo da electroválvula.

1-Laser in; 2- Oven 1 PC; 3 – Oven 2 PC; 3 – Laser out; 4 – Oven 1 out; 5- Oven 2 out.

As ligações estão apresentadas sob a forma de sentidos de sinais de saída ou de entrada segundo o sentido das setas. Neste analisador, decidiu-se pela conexão do medidor de caudal mássico (MCM) à placa de aquisição de dados de modo a que, futuramente, seja registado o valor dos caudais dos gases de arraste nas tabelas de dados, para se poder determinar a concentração de carbono de um modo mais preciso.

O esquema da conexão dos gases é apresentado na Fig. 12.

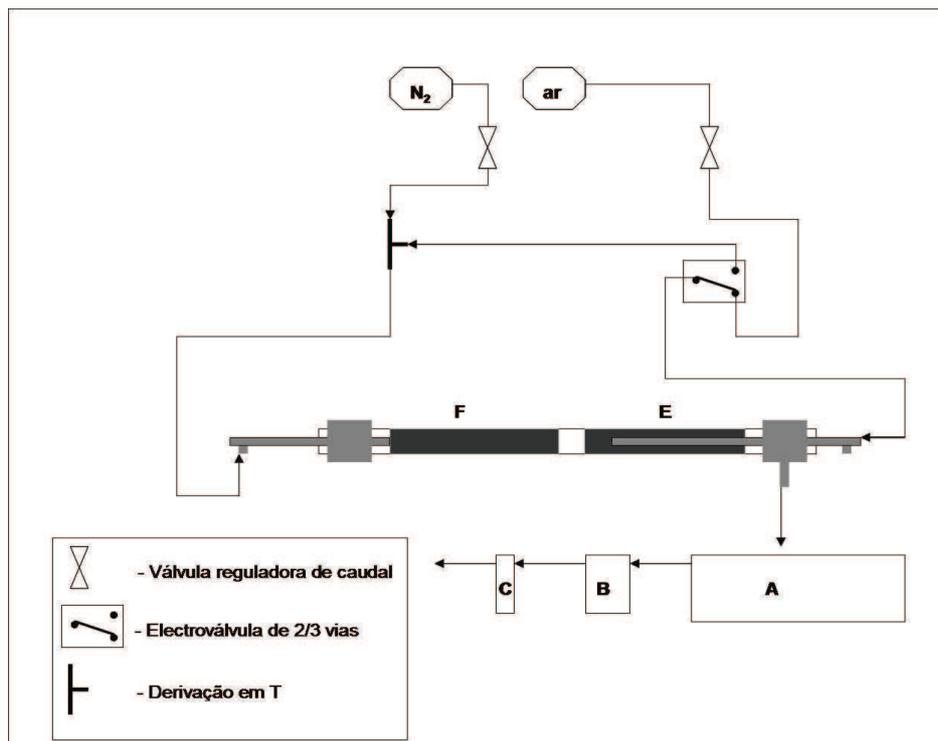


Figura 12 – Esquema das conexões e sentido dos caudais dos gases de arraste.

Legenda: *A* – Analisador de CO₂; *B* – Medidor de caudal mássico, *C* – Rotâmetro; *E* – Forno 2; *F* – Forno 1.

7. Materiais aplicados no analisador termo-óptico

O material escolhido para a montagem do analisador, teve por base o analisador existente no Departamento de Ambiente da UA, tentando-se estudar a aplicação mais conveniente ao modo de funcionamento requerido.

7.1 Conjunto óptico

A escolha do laser teve por base o factor económico e as características necessárias para à operação de análise, sendo as principais: o comprimento de onda da luz do laser, o fenómeno de pulsação e a potência do raio incidente.

O comprimento de onda do laser deverá ser situado na banda de emissão do vermelho, sendo escolhido um laser de comprimento de onda de 635nm, sendo aproximado ao valor de 633 nm, normalmente encontrado em trabalhos de outros investigadores. O comprimento de onda do laser deve estar situado na banda do visível, visto que, conforme referido, os métodos termo-ópticos estarem relacionados com o coeficiente de absorção do carbono negro, o qual absorve na banda da luz visível.

Por outro lado foi necessária a escolha de um laser pulsado, característica que permite, juntamente com a aplicação de um filtro digital de bandas de frequências, eliminar a interferência por parte de luz externa que não seja a luz do laser.

O detector escolhido teve por base o comprimento de onda do laser, sendo que foi escolhido um com maior afinidade para o vermelho; no entanto o aplicado apresenta uma larga banda de detecção visto serem os existentes no mercado (200 – 1000 nm).

Em função da larga banda do detector optou-se pela associação a este de alguns acessórios ópticos que pudessem minimizar a detecção de luz proveniente de fontes interferentes, ao longo da operação, nomeadamente, foi associada uma lente filtro de banda a qual permite a passagem de luz na gama do vermelho na banda dos 630nm, com uma amplitude de 20nm.

Por último, também com o mesmo objectivo, foi associado ao conjunto óptico um diafragma com 5 níveis de abertura, sendo a número 5 correspondente à abertura máxima e a número 0 o completo fecho do diafragma.

Assim, o material óptico escolhido foi:

- Laser de diodo de comprimento de onda de 635 nm (Edmund Optics, catalogo 2007: F55 – 412);
- Fotodetector de avalanche (Edmund Optics, catalogo 2007: F58 – 261);
- Lente filtro de banda estreita para o vermelho (Edmund Optics, catalogo 2007: F43 – 082)
- Diafragma íris de 5 posições de abertura (Edmund Optics, catalogo 2007; F03 – 623)

Laser

As características do laser escolhido são apresentadas na tabela seguinte.

Tabela 2 - Características do laser aplicado no analisador termo-óptico C do Departamento de Ambiente da UA.

Tipo de Laser Diodo	SNF
Potencia máxima de saída do diodo	5mW
Potencia típica de saída do diodo	3,5mW
Opção de potência	Sincro
Humidade relativa máxima	80%
Temperaturas de operação	-10 a 48°C
Voltagem de entrada	4 a 6,8 VDC
Altitude de operação	Acima de 2000m
Classe CDRH*	IIIa
Prefil de Intensidade da linha	Não-Gaussiana, uniforme
Padrão de linha	Linha Simples
Varição do Comprimento de Onda	0,25nm / °C
Comprimento de Onda	635nm

* CDRH - United States Center for Devices & Radiological Health
(fonte: Stocker Yale, 2007 e Edmund Optics, 2007)

O laser escolhido tem a opção de trabalhar em modo de onda de luz contínua ou a possibilidade de se poder trabalhar em modo pulsado, tendo para isso um cabo coaxial com

uma entrada BNC que se conecta ao computador por meio da placa de aquisição de dados. A pulsação do laser é instalada por software Labview.

Por outro lado tem a possibilidade de se focar o feixe luminoso de forma manual, com a vantagem de, por exemplo, ser possível focar o laser para a zona central do filtro de amostragem.

As temperaturas máximas de operação do laser situam-se entre os -10 e os 48°C, sendo este parâmetro de extrema importância, pois em função das baixas temperaturas requeridas para o óptimo funcionamento do laser, foi necessário situar o laser numa zona segura relativa ao forno do analisador, visto este poder atingir temperaturas de 900°C, optando-se por isso, pela colocação deste abaixo da superfície da estrutura metálica (Fig.9).

Outro aspecto importante relativamente à temperatura é o facto de o laser, ao trabalhar em ambiente de extrema variabilidade de temperaturas, ter a desvantagem de variar o comprimento de onda da luz emitida, efeito que induz em erro a análise gráfica da resposta do laser ao longo de uma operação do analisador.

O trabalhar com o laser em ambientes de temperaturas acima da requerida também provoca a diminuição do tempo de vida do laser.

Comparativamente ao laser utilizado actualmente no analisador do DAO, a diferença com o laser escolhido reside, essencialmente, na potência do raio de luz emitida, o qual, no laser actual, é de 35 mW, significativamente mais potente que o escolhido, para aplicação no presente projecto. A potência emitida é importante por indicar a capacidade de penetração da luz do laser num filtro com partículas. Um laser com baixa potência poderá perder intensidade significativamente, ao atravessar filtros com elevada carga de partículas, sendo uma desvantagem para o laser escolhido para este projecto.

A potência do laser é controlada pelo software LABVIEW sendo definidas a potência de saída (máximo de 5 mW) e a frequência de pulsação, estabelecida com uma frequência de 1000 Hz.

Fotodetector de Avalanche

O fotodetector escolhido para receber a luz emitida pelo laser é um fotodíodo de avalanche de sílica (Si APD), modelo HAMAMATSU, cujas características principais estão apresentadas na tabela seguinte.

Tabela 3 – Características do fotodetector utilizado no analisador C do DAO

Diâmetro de área activa	1mm
Alcance espectral	200 – 1000nm
Fotossensibilidade, S (A/W)*	0,42 para um valor standard de $\lambda = 650\text{nm}$
Eficiência Quântica, QE (%)	80 para um valor standard de $\lambda = 650\text{nm}$
Temperatura de Operação	-20 a 60°C
Ganho , M	50

* - (A/W) – amperes por watt

(fonte: Edmund Optics,2007)

A fotossensibilidade (S) indica a quantidade de corrente máxima que sai do fotodetector, como resposta a uma luz de laser com uma determinada potência e um determinado comprimento de onda, expressa em unidades de Ampere por Watt.

A Eficiência Quântica (QE) é uma medida da sensibilidade eléctrica do fotodetector a uma quantidade de luz.

O ganho é uma medida da razão de multiplicação (fenómeno de avalanche) do APD semelhante a uma indicação da velocidade de resposta a um sinal luminoso, aspecto importante para a sensibilidade à frequência máxima de pulsação do laser.

Relativamente à temperatura de operação do fotodetector, foi necessário ter atenção à sua posição relativamente ao forno do analisador, de modo a garantir que o detector operasse dentro dos limites de temperatura indicados pelo fabricante.

Lente filtro de banda estreita para o vermelho

A opção por um filtro óptico de banda estreita teve como objectivo diminuir as interferências que seriam possíveis de ocorrer, devido a outras fontes de luz que não a do laser. A banda escolhida foi a disponível no mercado que estivesse mais aproximada do comprimento de onda do laser utilizado no trabalho, o qual emite luz de 635 nm.

Este filtro é colocado a montante do fotodetector e permite a passagem de qualquer luz que seja emitida na banda dos 636 nm e que atingem o fotodetector.

As características do filtro óptico utilizado são apresentadas na tabela seguinte.

Tabela 4 – Características da lente filtro passabanda estreita aplicada no fotodetector.

Diâmetro	11,8 mm
Comprimento de Onda Central (CWL) ± tolerância	636 ± 2 nm
Largura da banda	10 nm
Temperatura de Operação	-50 a 75°C

(fonte: Edmund Optics, 2007)

Diafragma de íris

De modo a controlar a quantidade total de luz que atinge o detector, decidiu-se aplicar um pequeno diafragma a montante do fotodetector. Este diafragma apresenta 5 níveis de abertura com uma escala marcada de incrementos de ½ nível. A amplitude de abertura do diafragma está situada entre os 0 e os 10 mm.

7.2 Conjunto forno

Inicialmente estudou-se a aplicação de um forno cerâmico cilíndrico tipo WATLOW, colocado exteriormente ao tubo de quartzo, aplicação que aparentemente responderia positivamente a todas as características necessárias; no entanto, os fornos encontrados no mercado apresentaram um factor económico elevado, o que levou a não se optar por este tipo de forno. Essa aplicação teria várias vantagens associadas, nomeadamente: o facto de ter as resistências de aquecimento inseridas dentro do material cerâmico, o que diminui a quantidade de luz de ruborização emitida, diminuindo a interferência desta fonte durante o

aquecimento; o facto de ser cerâmico teria a possibilidade de ser perfurado de modo a permitir a passagem da luz do laser e a colocação de acessórios de controlo como termopares ou medidores de pressão; a possibilidade de ser conectado electricamente a aparelhos de controlo de temperatura e a possibilidade de ser partido em dois meios cilindros, com a vantagem de se poder arrefecer mais facilmente.

O sistema de aquecimento escolhido é equivalente ao já existente no analisador em uso no DAO, tendo sido aplicado para o corpo principal do forno, um tubo transparente de quartzo (parte L, Fig.5) com cerca de 42 cm de comprimento, 19 mm de diâmetro externo e 12,5 mm de diâmetro interno. O tubo de quartzo, utilizado actualmente nos analisadores do departamento de ambiente, é de diâmetro interno superior. Optou-se pela utilização dum tubo de menor diâmetro, com vista a verificar uma velocidade de aquecimento e de arrefecimento mais rápidas e por outro lado, em função da nova disposição do sistema óptico, o facto de se utilizar um tubo de menores dimensões, reduzia-se o diâmetro interno do tubo para passagem da luz de laser, diminuindo o espaço de reflexão entre a luz de laser e o filtro de amostra. As razões de escolha do vidro de quartzo foram: a sua resistência a fenómenos de aquecimento, em função de ter um valor de coeficiente térmico de expansão bastante reduzido; suportar temperaturas de operação de pico de cerca de 1200°C e ter elevado valor de transmitância de luz.

O sistema de aquecimento consiste em duas resistências formadas por crómio – níquel (partes P, Fig.5), material excelente na condutividade eléctrica e térmica e de elevada resistência térmica. Tem no entanto a desvantagem de se tornar de cor rubra para elevadas temperaturas, devido ao fenómeno de incandescência, tornando-se assim numa fonte de luz emitida com comprimento de onda na banda de alcance do fotodetector, sendo assim uma fonte de interferência ao longo dos processos de análise, erro esse que se tentou minimizar, nomeadamente, com a aplicação de um filtro digital.

As duas resistências de crómio-níquel são enroladas exteriormente ao tubo de quartzo, tem cada uma cerca de 15 cm de comprimento, espaçadas uma da outra cerca de 2 cm e estão colocadas a cerca de 5 cm de cada extremidade do tubo de quartzo.

A resistência da zona do primeiro forno (parte E, Fig. 5) tem uma abertura de 0,5 cm entre o segundo e terceiro terço da resistência. O objectivo dessa abertura é permitir que a luz de laser possa atravessar o tubo de quartzo e o local onde vai ser colocada a amostra. A colocação da amostra entre o primeiro e o segundo terço da resistência deve-se ao facto de ser necessário que a corrente de gases de arraste aqueça antes de chegar à zona envolvente da amostra, permitindo assim que todo o ambiente envolvente ao filtro com partículas tenha uma temperatura homogénea. Por essa razão, os gases são inseridos à entrada dos fornos.

As extremidades do tubo de quartzo são fechadas com dois pequenos cilindros em aço (partes M e K, Fig. 5), sendo a selagem entre estes elementos feita com dois o-rings de borracha (partes N, Fig. 5), os quais podem operar até temperaturas máximas de cerca de 230 °C.

Ambas a extremidades cilíndricas são perfuradas ao centro, e têm colocado no seu interior uma vareta cilíndrica de aço pela qual se fará passar as correntes gasosas necessárias à operação e os termopars para controlo da temperatura. A extremidade M onde é colocada a amostra tem uma abertura lateral para colocação de esta. A extremidade K tem a abertura para saída dos gases do forno (G).

O termopar para controlo da temperatura do primeiro forno (E), onde será colocada a amostra, é colocado de modo que a extremidade se situe ao lado do filtro de amostragem, de modo a garantir que o filtro com partículas esteja às temperaturas desejadas em cada patamar do protocolo de temperaturas aplicado no método termo-óptico, permitindo assegurar que a leitura dos valores de temperatura, medidos pelo termopar, corresponda à temperatura a que o filtro está sujeito.

Material escolhido para o forno:

- Tubo transparente de quartzo de 42cm de comprimento, 19mm de diâmetro externo e 12,5 mm de diâmetro interno (Sant-Gobain Quartz, ST10);
- 2 Resistências de cromo-níquel de 15cm cada uma, tendo uma delas um espaçamento de cerca 0,5 cm entre o segundo e terceiro terço da resistência;
- Dois acessórios cilíndricos em aço, perfurados ao centro para selagem do forno;

- O-rings de borracha de 20, 12 e 7 mm de diâmetro;
- 2 Tubos de aço perfurados em todo o comprimento, com cerca de 30 e 35 cm de comprimento e 6mm de diâmetro;
- 2 termopares tipo k para controlo da temperatura (Termocoax TKI 15/50/NN);
- Lã de quartzo para fixação do catalisador (IVA Analysentechnik e. K.);
- Catalizador CuO (particulado) como reagente oxidante (Merck Cat. No. 102764)
- Acessório de colocação da amostra (em estudo).

Tubo de quartzo transparente

As características do tubo de quartzo usado como corpo principal do forno são apresentadas na tabela seguinte.

Tabela 5 – Características gerais do tubo de vidro de quartzo utilizado no analisador.

Transmissão óptica acima dos 500nm	95% (1mm de espessura)
Diâmetro externo	19mm
Diâmetro Interno	12,5mm
Espessura da parede	6,5mm
Análise Química	≥ 99,9% de SiO ₂
Propriedades Térmicas	
Coeficiente médio de dilatação linear	0,55x10 ⁻⁶ /°C
Temperatura máxima admissível p/ larga duração	1100°C
Temperatura máxima admissível p/ curta duração	1300°C

(fonte: Saint Gobain, 2005)

Na tabela 5 estão apresentadas as características tidas em consideração para a aplicação deste material no analisador. As relativas às propriedades térmicas, incluem o coeficiente de dilatação térmica baixo e por outro lado as temperaturas máximas admissíveis, indicam que este tipo de material pode sofrer aquecimentos e arrefecimentos relativamente rápidos, sem que sofra alteração das suas propriedades. Aplicação requerida para o tipo de análise. As temperaturas de operação estão dentro do esperado para a operação do analisador. A transmissão é outra propriedade importante em função de se querer fazer passar a luz de laser transversalmente pelo tubo de quartzo, sendo necessário o uso de um vidro com elevada transparência.

Resistências de cromo-níquel para aquecimento

Os elementos de aquecimento (P, Fig. 5) têm de ter características específicas para aplicação neste tipo de analisador, factor importante para que se consiga um programa de aquecimento aplicável ao tipo de análise.

As características principais que foram tomadas em conta, foram a velocidade de aquecimento, sendo necessário um elemento de aquecimento que conseguisse executar um aquecimento acelerado (entre a temperatura ambiente e os 900°C) em relativamente pouco tempo (alguns minutos) e um arrefecimento rápido, característica com maior dificuldade de resolução. Por outro lado seria necessário um tipo de material que respondesse de um modo rápido a um programa de temperaturas executado por conexão eléctrica a um debitador de potência (tiristor), que é controlado por um PID (*proportional-integral-derivative controller*) e este é programado em software Labview para que o programa de aquecimento consista em incrementos baseados em degraus e rampas de temperaturas.

Seria necessário um forno em que a radiação no vermelho emitida por este, principalmente em temperaturas mais elevadas, não fosse detectada pelo fotodetector, de modo a não ocorrerem erros de análise durante a operação, no entanto o material aplicado apresenta essa desvantagem

Outro factor importante é a dimensão longitudinal dos elementos de aquecimento, os quais devem apresentar no máximo 15 cm de comprimento, para não se aquecer demasiado as extremidades do tubo, no qual estão colocados O_rings de borracha, que têm uma capacidade de resistência baixa a elevadas temperaturas. Em função do número de espiras, esse comprimento vai definir a resistência eléctrica do fio de cromo-níquel usado como elemento de aquecimento.

As resistências de cromo-níquel aplicadas são enroladas em hélice ao longo do tubo de quartzo. Este tipo de material tem a vantagem de aquecer rapidamente e de conseguir responder de uma forma rápida ao controlo do PID, no entanto apresenta a desvantagem de sofrer um arrefecimento lento, observando-se cerca de 25 minutos para arrefecer à temperatura ambiente entre os 800 e o 50° C. Estão em estudo, sistemas de arrefecimento,

surgindo as hipóteses, da aplicação de um ventilador ou arrefecimento por meio de ar comprimido. O ventilador deve ser de potência relativamente alta, embora seja eficiente no arrefecimento e é prático no modo de uso. O arrefecimento por ar comprimido, é eficiente visto se poder direccionar a corrente de ar frio para o local desejado, sendo no entanto pouco prático de usar. O ventilador, tem a vantagem de, no futuro, se poder controlar pelo software de controlo do analisador, podendo ser regulado para iniciar o seu funcionamento, nos passos do protocolo de temperatura, correspondentes a zonas de arrefecimento, nomeadamente, na passagem entre a primeira fase de aquecimento (90 a 600°C) e a segunda (300 a 900°C), e na fase final do programa, em que se prepara o analisador para nova amostra. Tornaria assim o sistema de arrefecimento, automatizado. Por outro lado, o modo de introdução da amostra, permite iniciar um processo de análise, com o forno ainda a 150°C (valor de temperatura do primeiro patamar do programa), diminuindo-se o tempo de espera de arrefecimento.

As características de cada resistência são apresentadas na tabela seguinte.

Tabela 6 – Características das resistências de aquecimento

Composição	Níquel-crómio
Diâmetro	1mm
Comprimento	15 cm
Resistência eléctrica	5,8 ohms
Diâmetro de cada hélice	20mm

A resistência eléctrica é determinada por leitura directa com voltímetro, sendo dependente da secção do fio, da densidade e do comprimento da resistência.

Foram feitos testes com resistências de vários diâmetros (0,75, 1 e 1,5 mm), optando-se pela de 1 mm. A resistência de diâmetro inferior, embora com melhores características para actuação dos *tiristors*, teve a desvantagem de se mover facilmente após períodos de aquecimento, podendo ser uma interferência à passagem da luz do laser. A resistência de diâmetro maior apresentou difícil controlo da temperatura por parte dos *tiristors*.

O valor da resistência eléctrica é importante para saber qual a potência térmica máxima que é possível fornecer, a qual varia em função da temperatura desejada ao longo do

protocolo de análise. No caso uma resistência demasiado elevada poderá ser necessário mais tempo para atingir as temperaturas desejadas ou não se conseguir a potência suficiente para que a resistência atinja essas temperaturas.

Acessórios em aço.

O fecho do forno é executado, como referido anteriormente, por duas peças cilíndricas em aço (M e K, Fig.5) perfuradas ao centro segundo o eixo longitudinal

O aço inoxidável é uma liga metálica composta maioritariamente por Fe, Cr e Ni, tendo sido as suas características de resistência a elevadas temperaturas o factor principal de escolha para aplicação no presente trabalho.

Na generalidade, as ligas de aço inoxidável apresentam um coeficiente de expansão térmico linear (CET) de $18\mu\text{m.m}^{-1}.\text{°C}^{-1}$ para 650°C e temperatura de fundição de 1370°C , temperatura que está afastada das temperaturas máximas atingidas pelo forno do analisador ($850 - 900\text{°C}$), sendo estas características referentes á classe mais comum (Lenntech, 2008)

O CET linear indica a expansão, em comprimento, ocorrida por cada metro e por grau de temperatura, à temperatura de referência de 20°C . Este parâmetro poderá ser importante pelo facto de, associados a estas extremidades de aço estarem os acessórios de colocação da amostra e esta tem de estar estável ao longo de todo um processo de análise. No caso de este material sofrer expansões significativas ao longo de um programa de temperaturas, poderá influenciar a possível movimentação do filtro de partículas ao longo da análise sendo assim uma possível fonte de interferências.

Este material apresenta uma grande resistividade à corrosão e oxidação, e é um material robusto.

O-rings Viton de borracha

Para selagem do forno, de modo a evitar fugas de gases ao longo da operação, utilizaram-se o-rings de borracha, que foram aplicados nas junções entre os acessórios de aço e o tubo de quartzo, e entre as junções de aço nas zonas de entrada dos gases.

Este tipo de material apresenta um bom isolamento e permite a não danificação do material nas junções. Uma das propriedades mais críticas é a temperatura de operação não devendo ultrapassar os 230 °C, o que implica, neste caso, que devam ser feitas averiguações temporais a este acessório, sendo necessária a sua substituição no caso de danificação devido a possíveis períodos de operação a elevada temperatura.

Aplicou-se um o-ring de cerca 20 mm de diâmetro interno e com cerca de 2 mm de espessura em cada uma das junções entre as extremidades em aço e o tubo de quartzo e um o-ring de 7mm de diâmetro na extremidade do acessório M (Fig.5) o qual tem um sistema de rosca para fixação do tubo de aço C durante cada processo de análise.

Também foi utilizado um o-ring de cerca 12 mm de diâmetro para aplicar na tampa da abertura utilizada para colocação do filtro de amostragem (Parte D, Fig.5).

Tubos cilíndricos em aço

Para entrada dos gases necessários à análise e para fixação dos termopares de controlo da temperatura, foram aplicados dois tubos de aço cilíndricos (C) e (H) com cerca de 1 mm de espessura, diâmetro externo de 6 mm e aproximadamente 35 e 30cm de comprimento, respectivamente. Os tubos são colocados dentro do tubo de quartzo, com as extremidades de saída dos gases colocadas junto às entradas de cada resistência a montante do sentido de circulação dos gases de arraste (N₂) e (N₂/Ar) no interior de cada forno. A extremidade de saída dos gases do tubo H está numa zona mais interna, da segunda resistência para garantir que o O₂ libertado para a reacção de oxidação, não passe para o forno 1.

Acessório para colocação da amostra

Ainda em estudo, o elemento de colocação da amostra suscitou maiores dificuldades de execução, não tendo sido encontrada a aplicação mais favorável, em função de não se localizar um material ideal para as especificações requeridas na operação do analisador. As características mais críticas, estão relacionadas com o facto de ser necessária a utilização de um material que apresentasse muito baixa alteração das suas propriedades, ao ser submetido a variações extremas de temperatura, em intervalos de tempo relativamente pequenos. Por outro lado, teria de ser um material que apresentasse transparência á luz de

laser, ou que permitisse a fixação de um filtro de quartzo que fosse atravessado pela luz laser com a mínima interferência possível.

Este acessório estará fixo ao tubo de aço (C), de modo a se poder colocar e retirar a amostra pela câmara de entrada D e ser transportada até à zona O.

Hipóteses em estudo:

- O material mais adequado seria uma peça transparente de quartzo, sobre o qual se colocaria a amostra a analisar. Este material teria a vantagem de ter elevada resistência térmica e ser transparente à passagem de luz, no entanto o factor económico é a grande desvantagem para a sua aplicação, assim como o não se conseguir definir o modo de fixação ao tubo de aço C (Fig. 5);

- O elemento aplicado em alguns testes no presente trabalho, é uma peça em material de níquel-crómio, a qual tem dois patamares, entre os quais se coloca a amostra, e está fixa na extremidade do termopar do 1º forno. Este material é resistente a temperaturas elevadas mas tem a desvantagem de ruborizar para valores de temperatura acima dos 600°C, o que poderá ser uma fonte de luz interferente. Por outro lado, o estar fixo, à extremidade do termopar, pode levar a que ocorra uma alteração da posição do filtro de amostra, ao longo do processo de aquecimento, devido à expansão do material de níquel-crómio, o que também pode interferir na análise.

- Uma terceira hipótese em estudo, é a substituição do tubo de aço C (Fig.5) por um tubo de maior comprimento, (cerca de 40 cm) de modo a que a sua extremidade alcance a zona de colocação da amostra, e essa extremidade ser adaptada para colocação dos filtros com partículas. Este terceira hipótese poderá ser a mais viável visto, o tubo de aço ser resistente ao aquecimento, no entanto também poderá ruborizar a temperaturas elevadas, interferir na passagem de luz de laser, por um lado por poder-se tornar um obstáculo, por outro, poderá sofrer expansão térmica e alterar a posição do filtro de partículas, diminuindo ou alterando a fracção de luz que atinge o detector ao longo de um programa de aquecimento. Nesta aplicação, seria necessária uma pequena abertura na zona do tubo situada à entrada do forno 1, para saída dos gases de arraste.

Catalisador da reacção de oxidação

O carbono volatilizado ao longo do tempo de análise no primeiro forno (E), é arrastado para o segundo forno (F), onde dar-se-á a oxidação dos compostos. Estes entram em contacto com um oxidante, sendo neste caso uma corrente de ar, para que se dê a obtenção de CO₂ gasoso. A reacção de oxidação seria muito insuficientemente rápida, caso não fosse adicionado um catalisador para favorecer a reacção de oxidação. O catalisador escolhido é o Óxido Cúprico (CuO(II)). Outros autores indicam a utilização de MnO₂ (Chow *et al*, 2004 e Jonhson *et al*, 1981). Ao comparar a eficiência entre estes dois catalisadores, o CuO parece apresentar uma maior actividade como oxidante para compostos orgânicos voláteis, para as condições de temperatura a que ocorre a reacção de oxidação (Rangel *et al*, 2003).

O óxido é colocado no interior do forno 2 (Fig. 7), de modo a preencher todo o espaço interior, garantindo assim que todo o carbono seja oxidado a CO₂.

A fixação do catalisador é feita com lã de quartzo a qual é colocada a colmatar as duas entradas do forno 2.

É escolhida lã de quartzo, por ser necessário utilizar um material inerte, que não interfira na reacção de oxidação, mas por sua vez deve ser permeável á passagem dos gases, de modo a que não ocorra perda de amostra. Por sua vez a lã de quartzo tem uma grande resistência a temperaturas elevadas.

Termopares de controlo da temperatura

Os termopares escolhidos, são do tipo K, os quais têm uma gama de temperaturas de operação entre os -200 e os 1370°C, devido às ligas metálicas aplicadas nos condutores termoeléctricos deste tipo de termopar (NiCr(+)/NiAl(-)). São a classe que melhor se adapta à gama de temperaturas atingida pelos fornos do analisador. Foi aplicado um termopar de 500 mm de comprimento para controlo da temperatura do primeiro forno, colocado junto ao filtro de amostragem e um de 250mm de comprimento no interior do 2ºforno. Este último, está colocado no interior do tubo H (Fig.5), o qual, por sua vez está envolvido em óxido cúprico, e todo este sistema no interior da zona do tubo de quartzo do

forno 2, sendo este por fim, envolvido pela resistência de aquecimento. Esta estrutura, torna o aquecimento homogêneo do segundo forno, mais lento, sendo necessário um período de espera (alguns minutos) para que a temperatura em todo o forno dois seja homogênea.

O diâmetro dos termopares aplicados é de 15mm, dimensão que tem a vantagem de ser sensível a alterações rápidas de temperatura, no entanto, também ruborizam, para valores extremas de temperatura, o que pode interferir, no caso do termopar do forno 1, no processo de análise, visto a extremidade de este estar junto ao caminho óptico percorrido pelo laser. As extensões dos cabos eléctricos de 2 metros, são escudadas com uma bainha metálica e estão ligadas directamente à placa de aquisição de dados.

7.3 Caminho óptico

O laser e o fotodetector são colocados em lados opostos ao forno, numa linha vertical para que a luz do laser atravesse o tubo de quartzo de um modo perpendicular ao eixo maior do tubo, na zona onde é colocada a amostra (Fig.7).

Em função das especificações, estes aparatos são colocados a cerca de 30 cm de distância do forno. Esta distância é necessária para que ambos os aparatos não estejam a operar a temperaturas mais elevadas que 50 graus, pois nesse caso, conforme referido, poder-se-ia correr o risco de ocorrerem variações do comprimento de onda do laser e diminuir o tempo de vida de ambos os aparatos.

O laser e o fotodetector estão colocados na mesma linha de modo a que o ângulo que a luz de laser faz com a superfície do fotodetector seja de 90 graus, garantindo assim que o fotodetector receba a máxima intensidade emitida pelo laser ao longo da operação e para diminuir o máximo possível, perdas por reflexão.

O caminho óptico atravessado pela luz de laser entre o forno de quartzo e o fotodetector é percorrido através de uma vareta de quartzo que está fixa ao montador do fotodetector, através de uma peça cilíndrica em aço que também evita a entrada de luz de fontes interferentes.

A vareta de quartzo tem cerca de 30 cm de comprimento e 5 mm de diâmetro. Foi aplicado um tratamento a quente de modo a tornar as extremidades da vareta transparentes, de modo a minimizar a reflexão e dispersão da luz de laser. A aplicação da vareta é necessária para: diminuir as perdas de intensidade de luz devidas aos fenómenos ópticos decorrentes no caminho que a luz de laser percorre, permitindo captar o máximo de luz dispersa pelo filtro e parede superior do forno; para evitar outro tipo de interferências na intensidade final da luz, nomeadamente, possíveis alterações na intensidade da luz do laser provocadas por movimentações de ar, nas zonas envolventes ao forno, provocadas por correntes térmicas de convecção e para compensar o facto de, provavelmente, não se conseguir uma linha de luz exactamente perpendicular às paredes do forno, o que provoca uma reflexão nesse material devido aos diferentes índices de reflexão dos meios que a luz atravessa (ar/vidro de quartzo).

A luz do laser aplicado é de potência baixa e acrescido o facto de, ao percorrer o caminho óptico entre o laser e o detector, ocorrerem perdas por reflexão nas superfícies dos obstáculos que tem de atravessar (tubo de quartzo e filtro de amostra), a intensidade final que atinge o detector, é muito inferior à inicial (ver capítulo 9). A luz após atravessar a parede inferior do tubo de quartzo e a camada de filtro com partículas, atravessa novamente a parede superior do tubo de quartzo, e pelo facto de esta apresentar uma forma côncava, a luz pode reflectir para o interior, e dispersar para o lado exterior em diversas direcções. A colocação de uma vareta de quartzo permite que, uma parte da luz que dispersa após a passagem do tubo de quartzo se concentre na extremidade da vareta e seja dirigida ao detector.

Ao longo do período de testes, foi aplicada uma segunda vareta de quartzo entre o laser e o forno, de modo a manter a luz deste mais estável ao longo dos processos de operação, mas decidiu-se pela sua não aplicação, em função de provocar a diminuição substancial da transmitância do laser.

7.4 Acessórios de fixação e tubagens de condução de gases

Acessórios de fixação

O forno é montado numa mesa de metal, para garantir a sua estabilidade ao longo da operação, sendo fixo por duas garras de aço que envolvem as extremidades M e K (Fig. 5), sistema de fixação utilizado também no laser e no fotodetector (Fig. 8). Na fixação do forno, as garras de aço, estão fixas por um sistema de parafuso à extremidade metálica com anilhas de compressão. As variações de temperatura a que o material está sujeito, provocam distensão e retracção das garras fixadoras ao longo do aquecimento e arrefecimento do forno, sendo necessária a aplicação desse tipo de anilhas.

Tubagens de condução de gases

Os gases necessários à análise são conduzidos por ligações de cobre e por tubagens de nylon, utilizando-se nylon de 1/8 de polegada de diâmetro externo (LEGRIS Cod. Ref. 1025Y). Esta tubagem é resistente a pressões elevadas e tem uma aplicabilidade variada em trabalhos de laboratório, nomeadamente na condução de gases ou condução de produtos químicos. As temperaturas de trabalho deste tipo de tubagens são de 100°C, não se encontrando valores dessa ordem nas zonas onde estão colocadas.

O controlo dos caudais é feito por válvulas do tipo HOKE (*metering valves*), sendo o modelo escolhido dependente dos caudais a utilizar no trabalho, os quais são da ordem do 300 cm³.min⁻¹. Este caudal é estabelecido em função dos limites requeridos pelo medidor de caudal mássico (500 cm³.min⁻¹) e por se concluir, ao longo do tempo de trabalho com o analisador actualmente em uso, ser o caudal para o qual se consegue a melhor sensibilidade analítica, de sinal de massa de carbono para o analisador de CO₂, influenciando os picos de CO₂ apresentados no termograma (um caudal muito inferior apresentaria uma área de picos de CO₂ demasiado grande, um caudal superior, picos demasiado elevados).

O parâmetro de dimensão utilizado neste tipo de válvulas é denominado de coeficiente de fluxo de válvula (Cv), parâmetro que está relacionado com o caudal volúmico máximo

permitido por cada válvula. A relação entre o caudal cúbico e o parâmetro Cv é dada pelo fornecedor pela fórmula:

$$\text{SCFH} = 1360 \cdot \text{Cv} \cdot \sqrt{[(\Delta p \cdot p_1) / (460 + T \cdot \text{SG})]} \quad \text{eq. 9}$$

Onde: SCFH é o caudal cúbico ($\text{ft}^3 \cdot \text{hr}^{-1}$); p_1 é a pressão á entrada da válvula (psi); p_2 a pressão á saída da válvula (psi), $\Delta p = p_1 - p_2$, correspondendo á perda de carga entre a entrada e saída da válvula; T é a temperatura ($^{\circ}\text{F}$). SG- peso específico do gás a 21°C e a 14,7 psi (HOKE, 2008).

A alteração das atmosferas de operação no forno 1, sendo uma primeira fase de aquecimento em atmosfera de azoto e uma segunda fase de azoto e ar é executada por meio de uma electroválvula de 2 por 3 vias, que é controlada pelo programa de computador, que executa a ordem de mudança do eixo em função do tempo decorrido após inicio do programa de temperatura. No protocolo aplicado, a electroválvula altera as correntes de gases aos 16 minutos. A electroválvula aplicada é do tipo CAMOZZI.

8. Software, aquisição de dados e controlo da temperatura

O programa LABVIEW é o software escolhido para aquisição dos dados obtidos ao longo da operação do analisador e para controlo do sistema de análise. Os dados de entrada (*in*) e saída (*out*) são conseguidos por meio de uma placa de aquisição.

A placa de aquisição de dados escolhida é o modelo NI USB-6221 (*National Instruments*) de 16 bits, modelo que apresenta algumas vantagens de operação, nomeadamente a conexão por USB, o número canais de entrada de aquisição de dados (16 entradas simples ou 8 diferenciais) e a velocidade de aquisição. Esta placa requer uma calibração anual (National Instruments, 2008)

Os dados de entrada na placa são o sinal de luz detectado pelo fotodetector, dados das temperaturas dos fornos, o sinal da concentração de CO₂ proveniente do analisador e o sinal do medidor de caudal mássico.

Os sinais de saída emitidos por meio da placa estão relacionados com o controlo da temperatura dos fornos, potência e frequência de pulsação do laser e controlo por tempo da electroválvula.

Os ruídos luminosos associados a outros tipos de luz que não a do laser são evitados utilizando um filtro digital tipo passa banda aplicado na entrada dos sinais digitais da luz de laser, no qual são filtrados todos os sinais que tenham frequências diferentes da do laser.

Software de controlo da operação.

O software Labview apresenta vantagens no modo de utilização com uma variada gama de aplicações em trabalhos de instrumentação.

Na figura seguinte apresenta-se o ambiente de trabalho do programa de controlo aplicado no presente trabalho, o qual é idêntico ao já utilizado nos analisadores termo-ópticos do DAO.

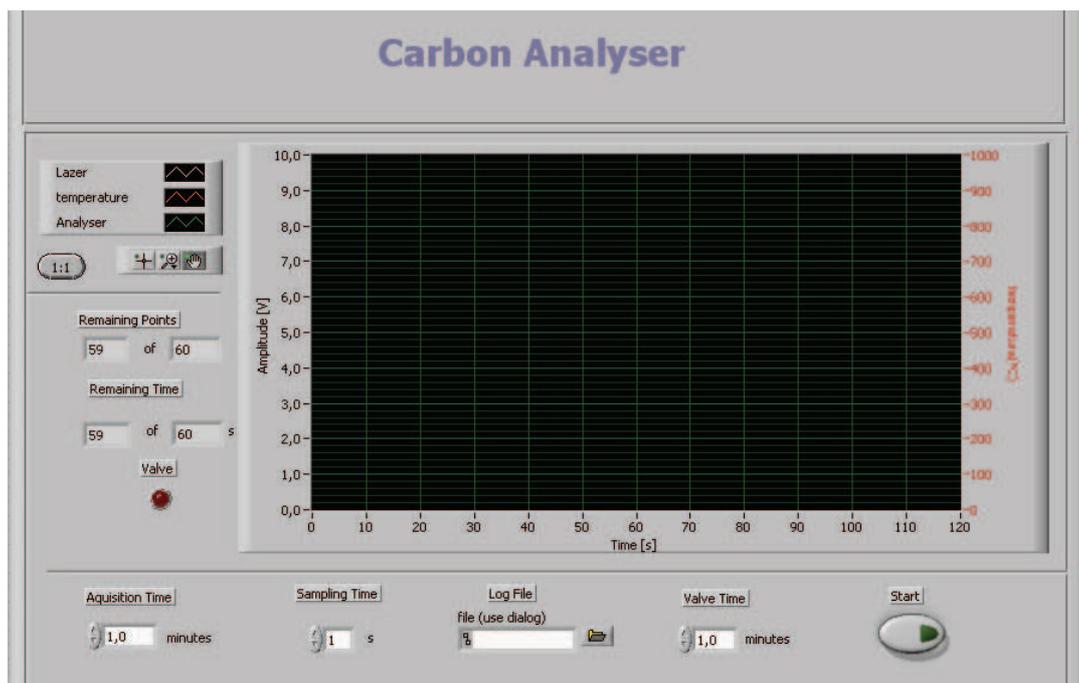


Figura 13 – Ambiente de trabalho do programa de controlo do analisador termo-óptico.

A área a escuro é reservada para o termograma necessário á análise termo-óptica sendo as variáveis apresentadas no canto superior esquerdo: a amplitude do sinal da laser dada em unidades de volts (linha branca, a temperatura em graus célsius atingida pelo forno 1 (linha vermelha) e concentração de CO₂ (linha verde) em unidades de volts, estando estas variáveis anteriores em função do tempo, em segundos, decorrido da análise.

Na zona inferior ao termograma estão as variáveis a controlar pelo operador, como o tempo necessário à análise em minutos (*acquisition time*); o intervalo de registo dos pontos de amostragem, em segundos (*sampling time*); o ficheiro de registo de dados (*log file*) e o momento de ligação da electroválvula (*value time*), as quais se dispõem em função do tipo de análise a efectuar. Os dados são registados em ficheiros formato Excel para posterior tratamento. As linhas observadas são indicadas no canto superior esquerdo, estando em estudo a adição de um quarto sinal de saída no termograma, correspondente ao medidor de caudal mássico.

Os valores de sinal de luz de saída do fotodetector são regulados para que estejam compreendidos entre os 0 e os 10 V, gama de sinal de saída do analisador de CO₂. Os valores lidos pela placa de aquisição de dados da tensão cedidos pelo detector são inferiores (0 a 800mV), no entanto, para que se obtenham todos os sinais dentro da mesma gama, multiplicaram-se os valores do sinal de luz, por um factor de multiplicação, utilizando-se um amplificador digital (Fig.14). A figura apresenta um esquema do circuito

percorrido pelo sinal do laser, desde a fonte emissora até à saída no termograma do software de controlo.

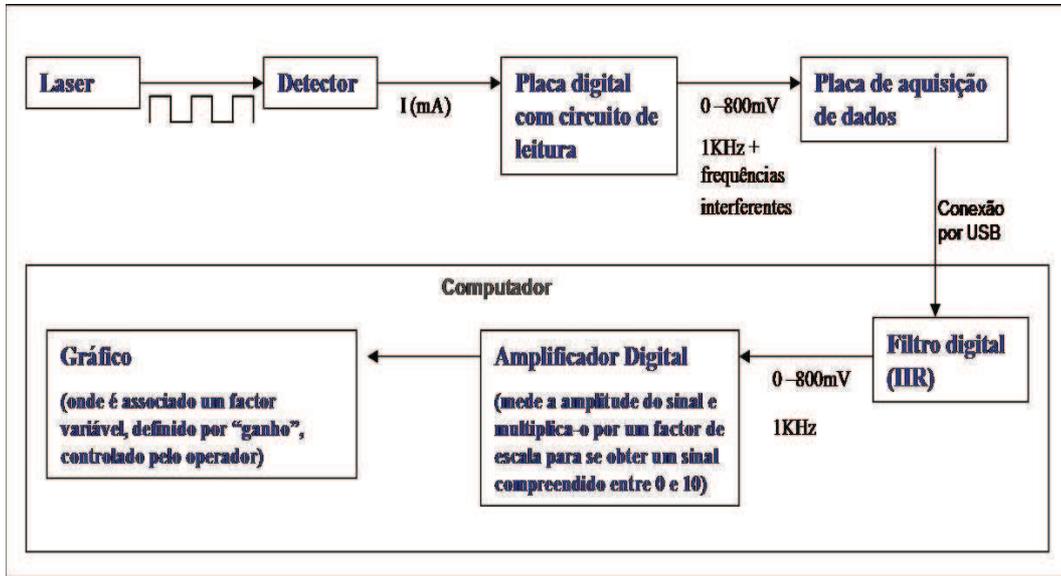


Figura 14 – Esquema do percurso electrónico e digital percorrido pelo sinal da luz de laser

Além desse factor de multiplicação fixo, foi associado um segundo (Fig.15), a que se denominou de “ganho”, o qual é variável e controlado pelo operador, a partir do ambiente de trabalho do software de controlo. Decidiu-se pela sua colocação, para que o operador possa aferir o sinal do laser antes do inicio de cada análise, em função da potência do laser que atinge o detector, poder variar de teste para teste. Em alguns testes realizados, a potência do laser apresentou valores significativamente baixos, o que poderá ocorrer devido, por um lado, à dificuldade em manter o laser numa posição estável, por exemplo, o laser poderá não estar numa posição exactamente perpendicular e central em relação ao tubo de quartzo, aumentando assim a percentagem de luz reflectida, ou por outro lado, devido à colocação de um filtro de amostra com elevada carga de partículas, e ser necessário multiplicar por um factor maior, o sinal do laser observado. Este “ganho” tem a desvantagem de aumentar todos os sinais observados para a luz, incluindo os valores de ruído observados em todos os testes realizados. Decidiu-se também apresentar, no lado esquerdo do comando do “ganho” variável, o sinal numérico, obtido para a luz do laser que é apresentado no gráfico, de modo a se poder aferir esse valor antes de cada análise.

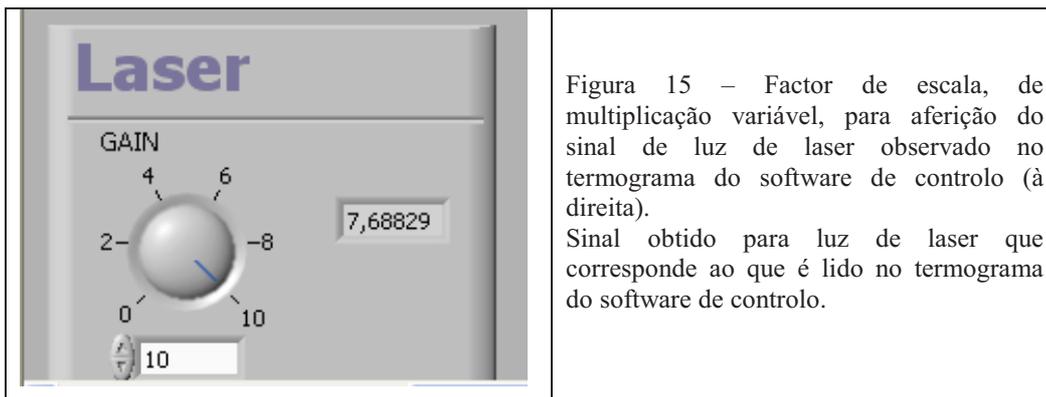


Figura 15 – Factor de escala, de multiplicação variável, para aferição do sinal de luz de laser observado no termograma do software de controlo (à direita). Sinal obtido para luz de laser que corresponde ao que é lido no termograma do software de controlo.

Os sinais de temperatura, em valores de tensão, fornecidos pelos termopares foram convertidos em unidades de temperatura, inseridos numa escala de 0 a 1000°C, de modo que seja visualizada com rigor a temperatura de operação do forno 1.

A temperatura é controlada pelo operador a partir de dois quadros colocados ao lado do termograma (Fig.16) por meio dos valores de entrada dos termopares e de saída do PID digital.

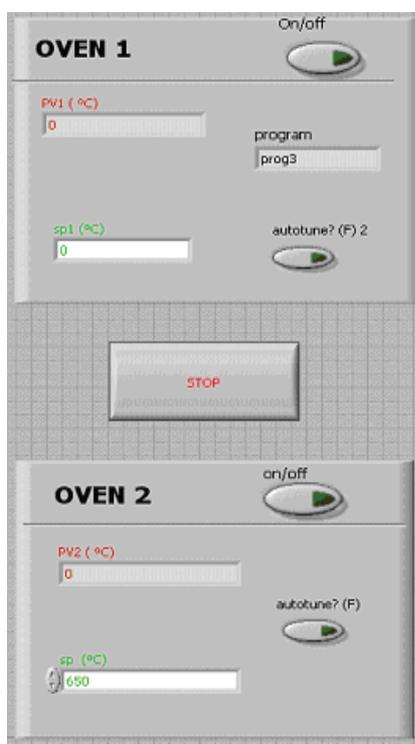


Figura 16 - Programas de controlo das temperaturas dos fornos 1 e 2 do analisador.

prog 4	prog 5	prog 6
prog 1	prog 2	prog 3
Amostra		
time (s)	setpoint	
0,000	90,00	
time (s)	setpoint	
120,000	90,00	
time (s)	setpoint	
240,000	150,00	
time (s)	setpoint	
240,000	350,00	
time (s)	setpoint	
480,000	350,00	
time (s)	setpoint	
480,000	600,00	
time (s)	setpoint	
780,000	600,00	
time (s)	setpoint	
1020,000	300,00	
time (s)	setpoint	
1500,000	500,00	
time (s)	setpoint	
1500,000	850,00	
time (s)	setpoint	
1860,000	850,00	
time (s)	setpoint	
1860,000	20,00	
time (s)	setpoint	
0,000	0,00	

Figura 17– Tabela de controlo dos programas de temperaturas.

Os programas de temperaturas a que se quer sujeitar cada amostra são estabelecidos na coluna da Fig.17 (tabela de controlo), que consiste em programar funções da variável temperatura em função do tempo, sendo essas funções do tipo de degrau ou tipo rampa. Estão disponíveis 6 programas de temperaturas que são escolhidos em função do tipo de análise, nomeadamente para o caso em que se está a realizar um programa de análise de amostra, como o protocolo apresentado na Figura 4, ou para o caso em que se está a realizar o estudo de padrões.

Para cada forno estabelece-se a temperatura em graus centígrados, sendo esse valor definido a cor verde (*sp*, Fig. 17) e o controlo é feito pela medição a cor vermelha, *pv*, que apresenta a temperatura real, medida pelo termopar no interior do forno. No forno 1 (*OVEN 1*) os valores *sp* são os definidos pela tabela de controlo (Fig. 17). O forno 2 (*OVEN 2*), para o protocolo aplicado (Fig. 4), vai permanecer a uma temperatura constante de 650 °C.

9. Testes ao analisador termo-óptico

Realizaram-se testes ao longo do desenvolvimento do analisador com o objectivo de: encontrar a posição que permitisse a melhor estabilidade da luz de laser ao longo da operação; determinar a melhor resposta do detector aos objectivos do analisador; medir a transmitância do material atravessado pela luz do laser; definir o controlo da temperatura por meio do software aplicado e a redução máxima das interferências que pudessem ocorrer, nomeadamente, as interferências da luz de fundo (luz ambiente, luz da sala, etc.), da radiação emitida pelo rubor das resistências e os fenómenos de refacção do material analisado.

Ao longo da operação houve a preocupação em situar o laser afastado de possíveis cargas electrostáticas ou electromagnéticas, de modo a minimizar ruídos electrónicos.

Os primeiros testes executados tiveram o objectivo de estudar a perda de transmitância de luz de laser, ao longo do caminho óptico e qual a distância de segurança a que o laser e o fotodetector deveriam permanecer em relação ao forno de modo a definir qual a melhor posição para os aparatos ópticos e qual o melhor conjunto óptico a utilizar.

9.1 Testes à transmitância aplicados aos acessórios de quartzo

A perda de transmitância, está relacionada com a quantidade de superfícies que a luz do laser conseguirá atravessar. Estudou-se qual o melhor caminho óptico para a luz de laser de modo a esta não perder grande quantidade percentual de intensidade de luz, em relação à intensidade de luz inicial.

Os valores da transmitância foram medidos por meio de um voltímetro, que mediu o sinal eléctrico, dado pelo detector para a luz de laser, sendo as unidades medidas em volts. Realizando experiências de colocação do laser, tanto horizontalmente como verticalmente, os testes apresentaram valores semelhantes, observando-se no entanto que a posição horizontal é relativamente mais sensível à luz ambiente, podendo dever-se ao ângulo de

recebimento de luz por parte do fotodetector sendo também menos prática de usar, o que levou a escolher a posição vertical para o laser e o detector.

Relativamente à posição vertical, realizaram-se testes à transmitância, colocando o laser numa posição inferior ao forno e posteriormente numa posição superior, observando-se que os resultados são aproximados. Após os testes às temperaturas de operação dos aparatos ópticos (ver secção 9.2), decidiu-se colocar o laser numa posição inferior.

Mediu-se o valor da perda de intensidade (Tab.7 e Fig.18) à medida que, gradualmente, se colocavam as peças que seriam atravessadas pela luz do laser, ao longo da operação do analisador. Cada peça vai assim servir de obstáculo ao caminho óptico percorrido pela luz entre o laser (L) e o fotodetector (D).

O valor inicial (I_0) medido em volts, foi a incidência directa do laser no fotodetector (L – D), com o laser a uma distância de 40 cm do fotodetector.

Esta intensidade inicial, a qual se considerou ser o valor para 100 % de transmitância, foi comparado com os valores de intensidade medidos após adicionar cada uma dos obstáculos ao caminho óptico. As peças foram colocadas pela seguinte ordem: tubo de quartzo (T_b), um filtro com amostra (F_a) e duas varetas de quartzo, sendo colocada primeiro uma vareta entre o detector e o forno de quartzo (V_{qsup}) e posteriormente, uma vareta entre o laser e o forno (V_{qinf}).

A transmitância (T) indica a razão entre o valor da intensidade final do laser, I (volts), após a colocação de cada obstáculo e sua intensidade inicial, I_0 (volts), dado pela fórmula (Harris, 2005) :

$$T (\%) = I / I_0 \times 100 \quad \text{eq. 10}$$

O filtro de amostra é colocado no interior do tubo de quartzo numa posição horizontal e o mais próximo da parede do tubo de quartzo, onde incide a luz do laser, de modo a permitir a passagem da quantidade máxima de luz pelo filtro, após a perda de intensidade devida à reflexão e absorção pelo tubo de quartzo.

Antes de cada teste foi medido o valor da luz de fundo (Rf) de modo a saber se este se manteve constante ao longo do tempo. A luz de fundo engloba as componentes de luz no meio envolvente ao detector, nomeadamente a luz solar ambiente. Os testes foram feitos no mesmo período do dia, de modo a que esta componente se mantivesse constante.

Tabela 7 – Valores da transmitância do material de quartzo medidos com voltímetro em unidades de volt. À temperatura ambiente com laser em modo contínuo.

Testes	L - D (V)		L - Tb - D (V)		L - Tb - Fa - D (V)		L - Tb - Fa - Vqsup - D (V)		L - Tb - Fa - Vqinf - D (V)	
	Rf	L + Rf	Rf	L + Rf	Rf	L + Rf	Rf	L + Rf	Rf	L + Rf
1	0,014	0,679	0,014	0,632	0,014	0,014	0,014	0,126	0,014	0,027
2	0,014	0,678	0,014	0,632	0,014	0,015	0,014	0,128	0,014	0,029
3	0,015	0,677	0,014	0,632	0,014	0,014	0,014	0,126	0,014	0,027
média		0,678*		0,632		0,014		0,127		0,028
T (%)		100,00**		93,22		2,11		18,68		4,08
Perca de trans. (%) ***		0,00		6,78		97,89		81,32		95,91

* - Valor da intensidade inicial (Io)

* - Valor de transmitância inicial (To)

** - Perca de transmitância relativamente à transmitância inicial

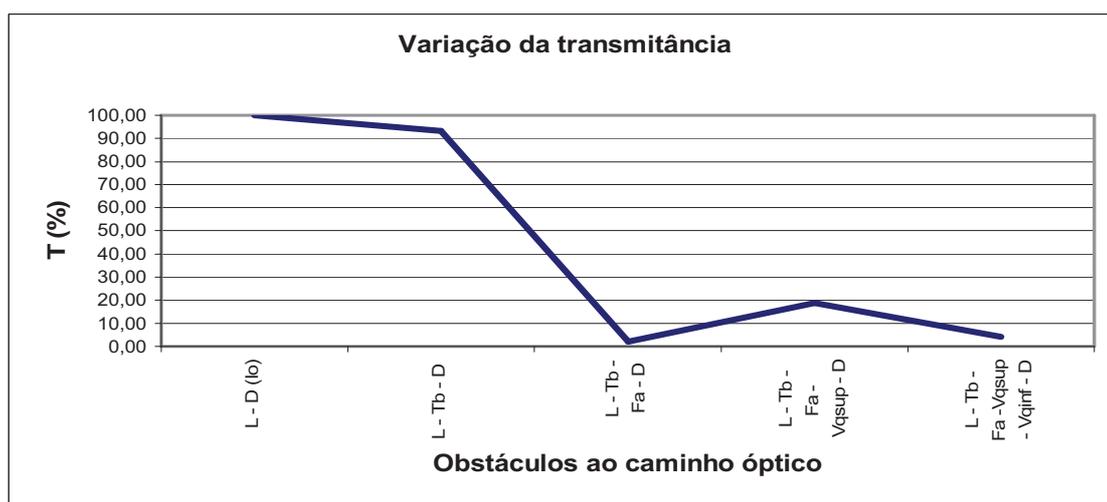


Figura 18 – Variação da transmitância ao adicionar obstáculos ao caminho óptico. L – Laser; D – Fotodetector; Tb – Tubo de quartzo; Fa – Filtro com amostra; Vqsup – Vareta de quartzo colocada entre forno e fotodetector; Vqinf – Vareta de quartzo colocada entre laser e detector.

A intensidade do laser ao atravessar o tubo de quartzo reduz-se em 6,78%, indicando que este acessório apresenta uma transparência à luz de comprimento de onda de 635 nm de 94%, à temperatura ambiente. O valor é extremamente alto e aproxima-se do valor indicado pelo fabricante (Tab.5), sendo assim o indicado para a aplicação no analisador termo-óptico.

No entanto a superfície convexa do tubo, onde incide a luz de laser será uma desvantagem, devido à dispersão e reflexão de luz que pode causar.

Colocando uma vareta de quartzo entre o detector e o forno (Fig.6), consegue-se um ganho da transmitância de 17%, relativamente ao valor medido após colocar um filtro com amostra, no entanto este valor varia de filtro para filtro, dependendo da carga de partículas recolhida em cada processo de amostragem. A luz de laser ao atravessar o tubo de quartzo e o filtro com amostra, sofre interferências devido à reflexão de luz nas paredes do tubo e na superfície branca do filtro com amostra, visto que, para não ocorrer alguma perda de amostra, o lado do filtro com partículas é colocado no lado oposto à incidência da luz de laser. Ocorre perda de intensidade, também, devida à absorção dos materiais de quartzo e da massa de partículas. Estas perdas são minimizadas ao colocar a vareta de quartzo, ocorrendo uma melhor condução do feixe de luz na direcção do detector, optando-se assim pela sua utilização

A colocação de uma vareta de quartzo entre o laser e o forno condiciona a ocorrência de perda de transmitância. Ao executar testes de estabilidade do laser ao longo de um período de aquecimento, confirmou-se que o sinal do laser se mantém mais estável ao colocar a vareta de quartzo entre o forno e o laser, tendo-se mantido esta vareta ao longo da realização da fase de testes inicial; no entanto, devido á elevada perda de intensidade, tornando o analisador quase inoperável ao aplicar filtros de partículas muito carregados, decidiu-se pela não aplicação desta vareta. O facto de o filtro estar colocado na superfície inferior do forno, também aumenta as perdas. Se fosse colocado mais perto da superfície superior, as perdas seriam provavelmente mais reduzidas. Por outro lado, a aplicação de esta vareta, aumenta as interferências na luz de laser nas fases de temperaturas acima dos 650°C (ver secção 9.3.2).

9.2 Testes às distâncias de segurança de operação do laser e do detector.

Mediram-se as temperaturas atingidas no meio envolvente ao forno, de modo a averiguar qual a distância mínima a que o laser e o detector deveriam permanecer. Para tal, programou-se um aquecimento de 900° C e ao atingir esse máximo, mediram-se as temperaturas a duas distâncias do forno.

Os resultados estão apresentados na figura seguinte.

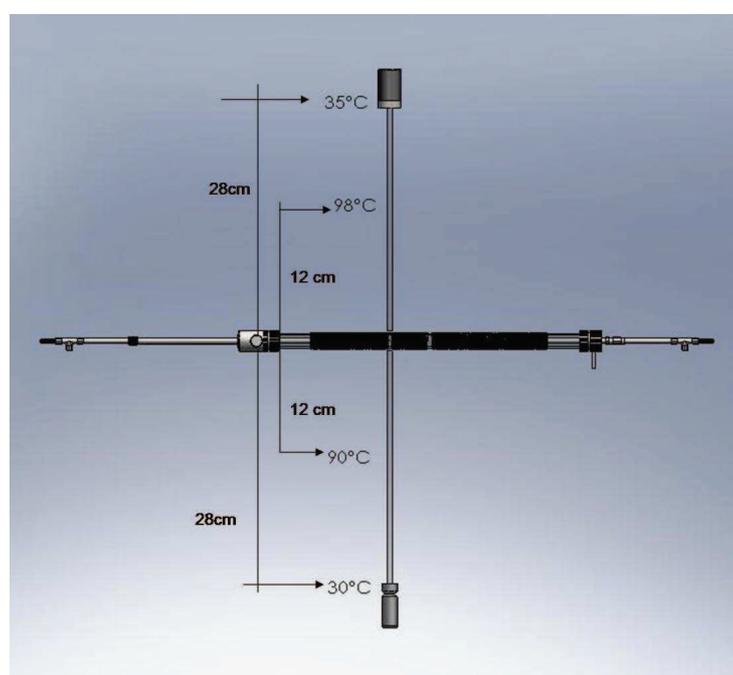


Figura 19 – Temperaturas medidas para controlo da distância de segurança dos aparatos ópticos em relação ao forno.

Ao medir as temperaturas descritas, observou-se uma maior temperatura nas zonas envolventes superiores ao forno relativamente às inferiores; tal diferença poder-se-á dever, a correntes de calor de convecção, provocadas pelo aquecimento das camadas de ar junto ao forno.

Conclui-se que os aparatos ópticos devem permanecer a uma distância não inferior a 28 cm do forno, sendo a disposição final escolhida para o laser e detector a vertical, com o laser numa posição vertical inferior. Deste modo pode-se reduzir o espaço físico ocupado pelo analisador relativamente à disposição horizontal, apresentando a vantagem de ser mais

prático para o operador e considerando que o laser será o aparato óptico mais sensível a temperaturas extremas, esta colocação permite que o laser funcione sempre abaixo das temperaturas de segurança indicadas pelo fabricante.

Processo de operação

A localização do laser, tem associado o factor de diminuição da temperatura na zona de localização do filtro de amostragem no interior do forno, visto que para permitir a passagem da luz do laser, foi necessário abrir um pequeno espaço entre os anéis da resistência de crómio-níquel, usada para aquecimento. Essa abertura vai obrigar a uma diminuição da temperatura na zona de localização da amostra, relativamente à zona central do forno, sendo tal problema corrigido com a colocação de uma manta de fibra cerâmica que permite a homogeneização da temperatura em todo o forno. A fibra cerâmica tem de estar perfurada de modo a permitir a passagem da luz do laser.

9.3 Testes ao comportamento do laser a programas de temperatura

Os testes executados ao longo da montagem do analisador tiveram como objectivos: o estudo da reacção do laser a programas de temperatura, com e sem a aplicação de filtros de quartzo; a execução de testes avaliando o programa de software desenvolvido e o estudo da resposta dos *tiristors* aos programas de temperaturas desenvolvidos no PID digital.

Realizaram-se três grupos de testes: uma primeira fase de 4 testes, anterior à aplicação de um filtro digital; uma segunda fase de 5 testes executada após aplicação do filtro; uma terceira fase com todo o sistema do analisador em funcionamento.

As duas primeiras fases de testes tiveram o objectivo de averiguar quais as interferências que seria necessário eliminar para o bom funcionamento do analisador. Estas duas fases foram realizadas sem o sistema de gases de arraste em funcionamento, estando o interior do forno com ar atmosférico, nem estando conectado o analisador de CO₂ ao sistema.

A terceira fase é realizada com todo o sistema em funcionamento incluindo as correntes de gases de arraste e analisador de CO₂.

Na primeira fase de testes foi aplicado um acessório para apoio do filtro de quartzo, em material de cromo-níquel; no entanto, devido a possíveis interferências associadas à ruborização deste tipo de material e por se ter mostrado um acessório pouco prático de usar, decidiu-se por não se aplicar nas fases seguintes. Relativamente à aplicação das duas varetas de quartzo, estas foram aplicadas nas duas primeiras fases de testes, decidindo-se pela não aplicação conforme descrito na secção 9.3.2.

O filtro digital, executado em ambiente LABVIEW, funciona de modo a filtrar as frequências das intensidades de luz que atingem o fotodetector com origem em fontes interferentes.

Realizaram-se testes sem o laser ligado e testes com o laser ligado em pulsação. As operações com o laser ligado devem ser realizadas sempre com um filtro de quartzo colocado no caminho óptico, de modo a evitar a saturação do fotodetector.

9.3.1 Testes anteriores à aplicação de filtro digital

Os quatro testes foram feitos segundo a seguinte ordem.

Os testes 1 e 2 foram executados sem o laser ligado, de modo a observar qual a possível influência da luz externa e da luz das resistências na análise, respectivamente. O objectivo é determinar as frequências de cada um dos sinais eléctricos detectados por cada interferência, em função das quais se poderá regular o filtro digital, que em conjunto com a frequência de pulsação do laser, permitirá a anulação destas interferências.

O teste 3 foi executado com o laser ligado e com a aplicação de um programa de temperatura rápido, com o objectivo de observar o comportamento do sinal do laser com um filtro de amostra branco.

O teste 4 realizou-se com o laser ligado, com um programa de temperaturas rápido e com a colocação de um filtro com amostra de partículas, de modo a observar a resposta do sinal do laser nestas condições.

Teste 1 - Teste à influência de luz externa.

Teste à luz de fundo, sendo este teste executado com o laser desligado e sem accionar o programa de temperaturas (Fig.20) fazendo-se correr o programa de software de análise. Os valores apresentam-se em unidades de intensidade de luz detectada pelo analisador, em volts, em função do tempo decorrido, em segundos.

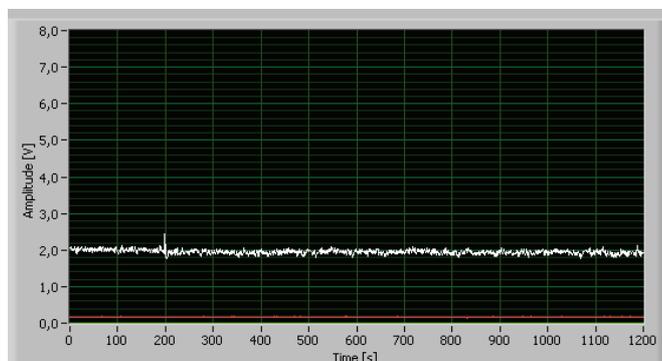


Figura 20 – Sinal detectado para a luz de fundo visualizado no software de controlo do analisador.

O valor lido para a luz de fundo apresenta um sinal de $1,94 \pm 0,06$ volts. Esta luz de fundo é influenciada pela luz solar externa, luz do laboratório e outro tipo de variações de sombra no meio envolvente ao fotodetector. O valor destas influências deverá ser nulo, para que o processo de análise não sofra influências externas, visto que o requerido é a leitura apenas da luz do laser. Observa-se uma linha não regular, sendo influenciada por ruídos electrónicos.

Embora se venha a verificar que o laser, ao atravessar um filtro de amostragem branco, apresente valores de voltagem mais elevados que a luz de fundo, tal pode não se verificar ao analisar um sinal de laser que atravesse um filtro com amostra de partículas, podendo o sinal deste descer aos níveis apresentados para a luz de fundo ou inferiores, dependendo da carga de partículas do filtro e assim esta influenciar a leitura de um processo de análise.

Tal facto indica a necessidade de aplicação de um filtro digital associado ao laser pulsado, o qual funcionará por filtragem das bandas de frequência eléctricas dos sinais provindos do detector, lidos pela placa de aquisição de dados.

Teste 2 - Teste á influência da resistência de aquecimento na análise.

Executaram-se testes à influência da resistência de aquecimento, de modo a averiguar qual a influência que esta poderia provocar na leitura de uma operação de análise (Fig.21).

Fez-se correr um programa de temperaturas o qual consistiu em aquecer o forno até uma temperatura de 800° C, em rampa, permanecendo nessa temperatura alguns minutos até iniciar o período de arrefecimento.

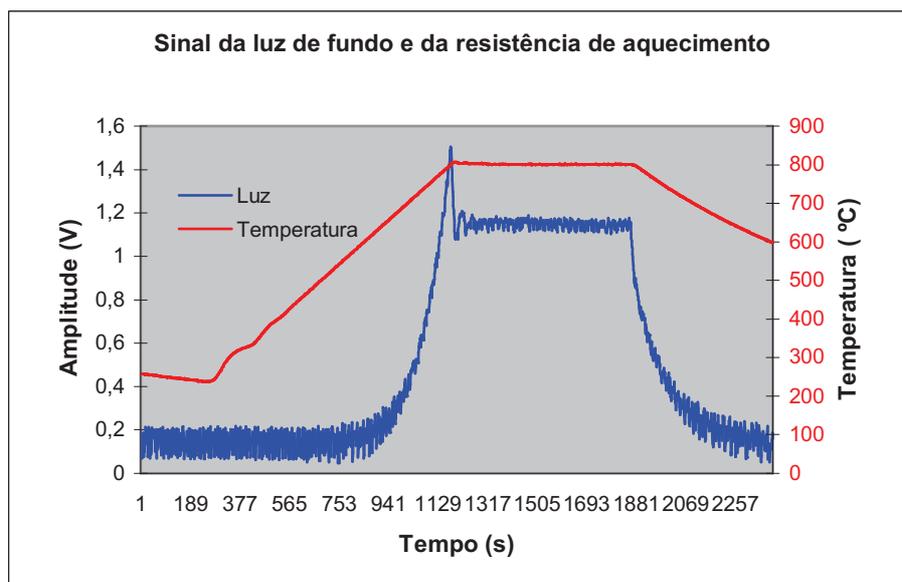


Figura 21 - Sinal detectado da luz das resistências ao aplicar programa de aquecimento entre os 200 e os 800 °C com uma fracção pequena de luz de fundo.

Para evitar a interferência da luz de fundo, o caminho óptico foi fechado, de modo a que o detector captasse apenas a luz que pudesse surgir das resistências de aquecimento. No entanto, existe alguma fracção desta componente que é detectada pelo fotodetector, com o valor medido nos primeiros 750 segundos de $0,14 \pm 0,04$ V, valor observado na fase inicial do aquecimento até aos 750 segundos e, também, na fase final do arrefecimento. O valor de luz máximo detectado na fase de maior aquecimento das resistências é de 1,5 volts. Considerando-se que este valor se deve apenas à luz das resistências, no entanto foram consideradas outras interferências ao longo do trabalho (ver secção 9.3.2, teste 4).

O sinal desta interferência é detectado entre os 550 e 800 °C, momento em que a resistência atinge os valores máximos de temperatura, valores para os quais se observa a ruborização da liga de níquel-crómio. O sinal recupera o seu valor inicial, após o período de desaparecimento da ruborização (início da fase de arrefecimento).

Conclui-se que é necessário eliminar a influência do rubor da resistência no sinal lido pelo detector, pois como a luz de fundo, também este sinal poderá influenciar a leitura de um processo de análise, principalmente para valores baixos de leitura do laser durante a análise de filtros com amostra.

Teste 3 - Teste ao comportamento do laser com programa de temperatura e filtro branco

Para analisar o comportamento do laser ao longo de um programa de temperatura, fez-se o aquecimento do forno entre os 45 e os 800 graus célsius, mantendo-se o laser ligado atravessando um filtro de quartzo branco (Fig.22).

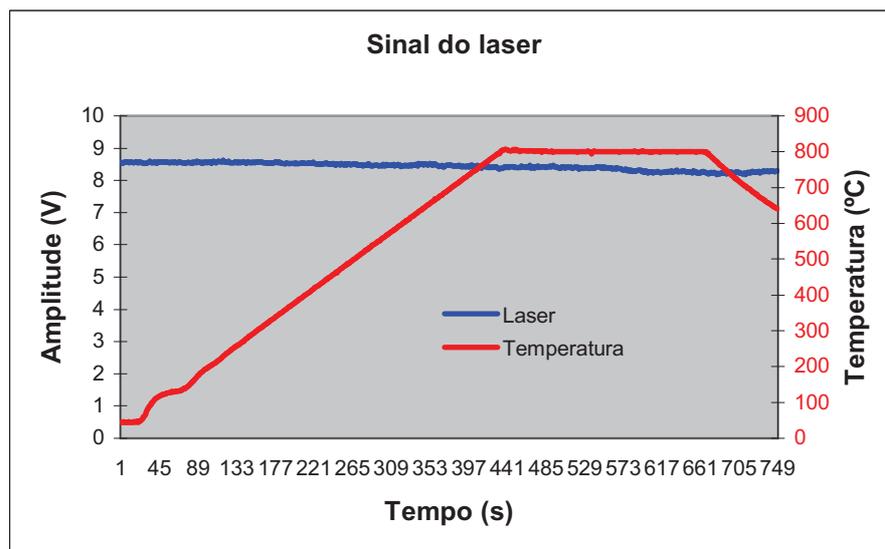


Figura 22 – Sinal do laser após atravessar filtro de quartzo branco para um programa de temperatura entre 45° e 800°C.

A linha do sinal laser manteve-se estável ao longo do tempo, observando-se uma ligeira descida para os valores máximos de temperatura, sugerindo assim uma possível influência desta na intensidade do laser ou derivada da ruborização das resistências.

O valor de intensidade do laser é de $8,40 \pm 0,12$ Volts, valor dentro da gama de valores encontrados em vários testes aplicando o laser e um filtro branco. No entanto, este valor é variável, encontrando-se nos testes realizados, uma gama entre os 5 e os 10V. Estes valores variam de filtro para filtro e dependem da estabilidade física do laser. O facto de ser material óptico extremamente sensível a pequenos movimentos, é necessário conseguir manter a sua posição fixa ao longo de cada análise.

A amplitude do sinal do laser não é constante, observando-se uma curva irregular sendo devida a ruído electrónico.

Teste 4 - Teste ao laser com programa de temperatura e filtro com amostra

Analisou-se o comportamento do sinal do laser durante um programa de aquecimento, entre os 50 e os 800°C, aplicando um filtro de quartzo com amostra de partículas atmosféricas (Fig.23).

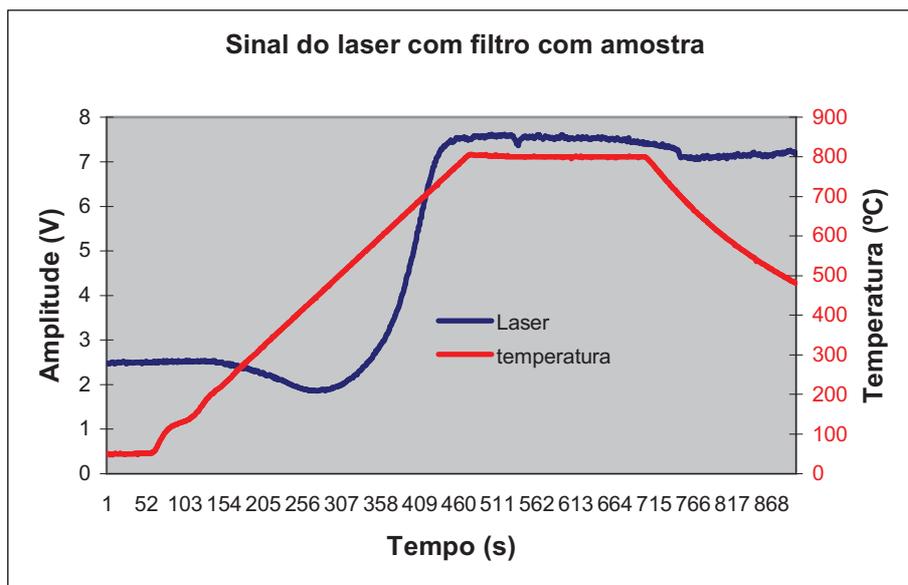


Figura 23 – Sinal do laser ao aplicar programa de aquecimento entre os 50 e os 800°C em filtro com amostra de partículas.

O termograma apresentado assemelha-se ao esperado para uma análise de filtro de partículas carbonosas com analisador termo-óptico. Observa-se que a intensidade inicial do laser decresceu comparativamente a um filtro de amostra branco (ver teste anterior), em função da transmitância do laser diminuir devido à opacidade provocada pela camada de aerossol recolhida no filtro, esta devida à absorção de luz por parte do material particulado depositado no filtro.

A descida de intensidade do laser, observada entre os 150 e 300 segundos será devida ao momento de pirólise do material particulado. A recuperação do sinal até aos 7,5 volts, dever-se-á ao momento em que ocorre a volatilização do COP e de CE existente na amostra. A estabilidade do sinal nos 7,5 volts indica que o filtro se encontra branco tendo-se dado assim a volatilização de todo o material particulado do filtro.

Os testes foram executados sem o sistema de gases em funcionamento, sendo feito o aquecimento em atmosfera de ar ambiente. Esse facto, pode justificar a baixa descida da linha do laser no momento de pirólise dos compostos, pois os compostos orgânicos pirolisados oxidaram pouco tempo depois, contribuindo para que o sinal do laser recuperasse até ao seu valor inicial num intervalo curto de tempo. Podendo-se confirmar, que o aquecimento de uma amostra de partículas em atmosfera oxidante, reduzirá o fenómeno de pirólise, no entanto não a evita.

No momento em que se inicia o arrefecimento, após os 700 segundos, a linha do laser sofre uma ligeira descida de intensidade do sinal. Esta variação será devida a alguma influência da temperatura no sinal do laser, influência da ruborização das resistências ou algum interferência electrónica, conforme o que se observou no teste anterior, pois a interferência derivada da luz de fundo, não é detectada na gama de valores de voltagem observados para filtros brancos. A influência da ruborização das resistências será a hipótese mais viável, visto que, no momento em que se inicia o arrefecimento, se observar um corte quase instantâneo, da luz emitida pelas resistências, e isso explicar a descida imediata da luz de laser. Esta interferência está correlacionada com a temperatura. Conforme os testes apresentados na secção 9.3.2, para valores mais elevados de temperatura, a interferência da luz das resistências é mais significativa e mostrou-se menos significativa para valores inferiores de temperatura.

O maior problema associado às fontes interferentes, ocorrerá para os valores mínimos de intensidade do laser, os quais se observam para o momento da correcção do fenómeno da pirólise dos compostos orgânicos. O valor mínimo medido neste teste para a luz do laser é 1,5 volts, podendo ser inferior para amostras que contenham mais quantidade de material particulado. Nesta baixa gama de valores, a influência das interferências poderá ser substancial e influenciar fortemente os desvios da linha do laser, podendo assim suscitar uma análise incorrecta do termograma. Os testes realizados sugerem que os valores das interferências poderão superar o valor de 2 V, valor medido para a luz de fundo no teste 1, o qual abrange a gama dos valores do laser observado para filtros com partículas.

Um exemplo de influência que poderá ocorrer é o analisado para a luz das resistências. Esta começa a ser detectada para valores de 550 a 600°C podendo sobrepor-se assim ao

momento em que, na análise termo-óptica o laser está numa curva ascendente, devido ao ganho de transmitância provocado pela volatilização do material particulado (COP e CE). A análise de um termograma com esta influência é susceptível de ser errada de diversos modos. Um exemplo, é o caso de se observar uma subida do sinal do laser, até ao seu valor inicial, provocado pela detecção da luz das resistências, previamente à que ocorreria devida à volatilização do material particulado. Essa interferência levará a que a quantidade de carbono elementar existente na amostra seja sobrestimada.

9.3.2 Testes após aplicação de filtro digital

Os testes realizados concluem a necessidade de aplicação do filtro digital associado à pulsação do laser, de modo a eliminar as interferências observadas. As frequências de sinal analisadas para cada uma das interferências são inferiores à frequência de pulsação do laser, apresentando na generalidade a componente de 50 Hz da corrente eléctrica.

O filtro digital é assim regulado, para impedir que a banda de frequências que englobe as relativas às interferências observadas não seja observada no termograma. O laser é pulsado a uma frequência de 1000Hz, frequência média do filtro digital, o qual permite “passar” apenas frequências entre os 800 e 1200Hz.

Realizaram-se 4 testes, sendo o teste 1 executado com o laser desligado e com um programa de temperatura aplicado para filtros com amostras, de modo a observar a influencia da luz de fundo, a influencia das resistências e a resposta dos tiristors aos controladores de temperatura (PIDs) executados em software LABVIEW.

Os testes seguintes apresentam alguns melhoramentos relativamente aos anteriores ao nível da apresentação do software, nomeadamente a colocação da coluna de valores da temperatura do forno 1, podendo-se assim executar um controlo mais definido dos valores de temperatura atingidos.

O teste 2 consiste em analisar a resposta do detector ao sinal do laser, ao fazer aplicar um programa de temperatura e com um filtro de amostra branco. No teste 3 observa-se o sinal da luz de laser ao aplicar um programa de aquecimento rápido a um filtro com partículas.

O último grupo de testes realizados nesta fase (teste 4) permitem determinar a fonte interferente principal observada ao longo dos testes anteriores

Teste 1 – Teste ao programa de temperaturas e redução de interferências.

Após aplicação de um filtro digital, analisou-se a quantidade de intensidade de luz detectada pelo fotodetector, ao fazer correr um programa de temperatura com o laser desligado, sendo o resultado representado nas Fig.24 e Fig.25.

O programa de temperaturas é o utilizado para análise de amostras de partículas no analisador termo-óptico do DAO, o qual foi testado no presente analisador, de modo a testar a resposta dos tiristors ao controlador PID executado no software de controlo.

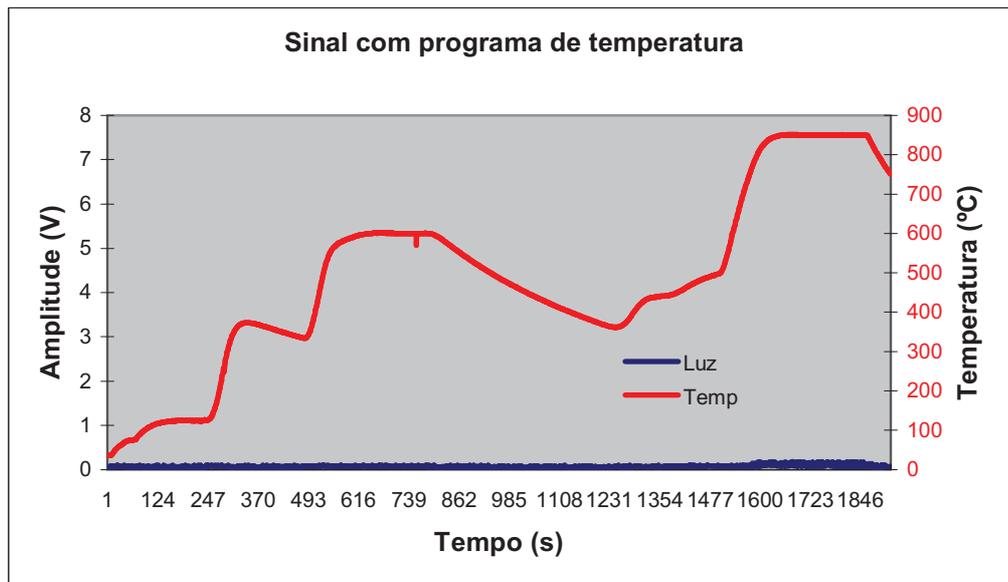


Figura 24 – Sinal de luz com programa de temperatura, com laser desligado.

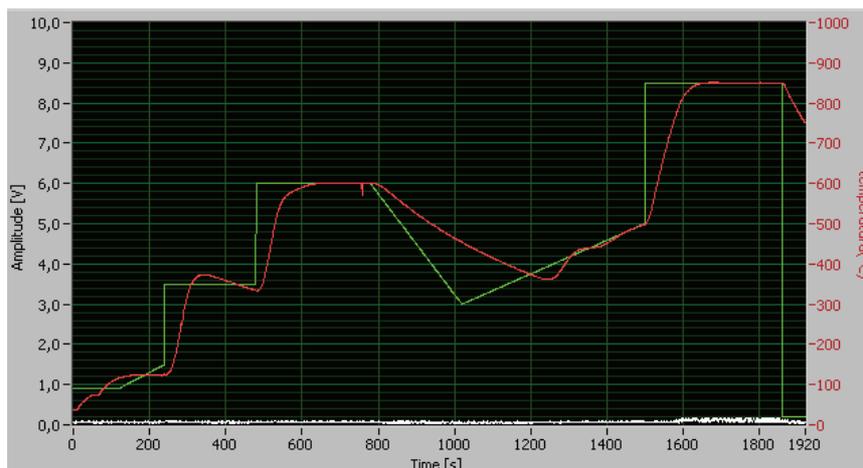


Figura 25 – Sinal de luz com programas de temperatura. A linha a verde indica os valores teóricos de temperatura que se requer para a análise de partículas. A linha vermelha indica a temperatura real medida pelo termopar no forno 1. A linha a branco corresponde ao sinal de luz detectado ao longo do tempo.

Por observação do sinal de luz detectado, conclui-se que a aplicação do filtro digital associado ao laser pulsado anula a influência de luz externa, conseguindo-se desse modo anular as interferências associadas à luz de fundo e à luz das resistências.

O sinal detectado de luz é de $0,07 \pm 0,03$ V, podendo-se considerar um valor médio nulo. A irregularidade da curva é devida a ruído electrónico, o qual não se conseguiu evitar e é responsável pelo elevado valor do desvio padrão relativamente ao valor médio observado.

O ruído electrónico pode ser provocado pelo funcionamento dos elementos eléctricos no meio envolvente ao analisador, nomeadamente derivados do funcionamento dos tiristors ou ruído associado à placa de aquisição de dados, o que influencia o sinal observado no termograma.

Uma possível influência electrónica associada ao funcionamento dos tiristors ou a valores máximos da temperatura, ou a uma pequena fracção de luz das resistências que não se conseguiu eliminar, no sinal de luz detectado, pode justificar a variação observada na curva da luz para os valores máximos de temperatura (acima dos 650°C).

No meio envolvente ao forno foram também detectados sinais electromagnéticos, devidos ao funcionamento dos elementos eléctricos. Para diminuir estas influências, todos os aparatos eléctricos foram resguardados em caixas metálicas, assim como todos os cabos eléctricos usados nas conexões dos aparelhos foram cabos coaxiais.

No gráfico também se analisa a performance dos tiristors relativamente ao programa de temperaturas requerido na operação. A linha verde é a resposta teórica que as temperaturas do forno 1 deveriam conseguir seguir e a linha vermelha a resposta real dos tiristors ao programa de temperatura teórico solicitado, sendo que, embora estas linhas não sejam coincidentes, principalmente nos degraus de 150 e 300°C, a diferença nos pontos de afastamento não altera a boa execução da operação de análise de partículas carbonáceas por este analisador, visto que os patamares atingidos para as temperaturas estão de acordo com o protocolo de análise aplicado (Tab.1).

A zona de mais difícil controlo é a zona de arrefecimento entre o primeiro de grau de 600°C, com fase final aos 780 seg (13 minutos) e os 300°C, momento que corresponderia á passagem da atmosfera de N₂ para N₂/Ar, em que o forno mostra uma velocidade de arrefecimento lenta, em relação ao requerido para o protocolo de análise. A afinação das constantes do PID é um processo que continua em estudo, de modo a se tentar conseguir o melhor comportamento de resposta do forno ao programa de temperaturas do analisador e por sua vez a aplicação de um sistema de arrefecimento que permita aumentar a capacidade de resposta do forno. A solução mais imediata será aumentar os intervalos de tempo nos passos do protocolo, principalmente o tempo de passagem dos 600°C para os 300°C, permitindo ao forno alcançar as temperaturas requeridas.

Teste 2 - Teste ao comportamento do laser com programa de temperatura com filtro de quartzo branco.

Analizou-se o comportamento do laser ao executar um programa de temperatura para amostras, com um filtro de quartzo branco (Fig.26 e Fig.27).

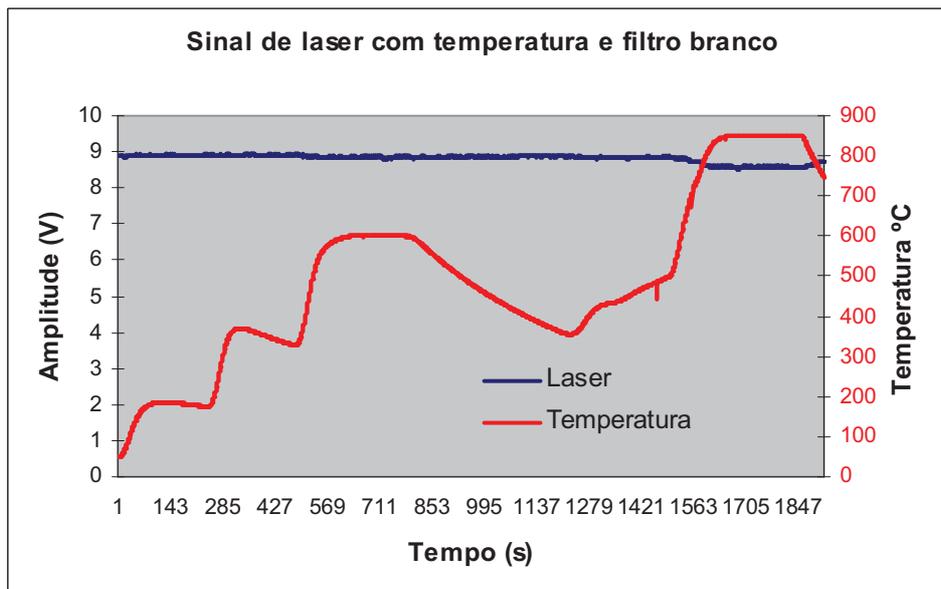


Figura 26 – Sinal detectado para o laser ao ser executado um programa de temperatura para análise de amostras de partículas ao um filtro branco.

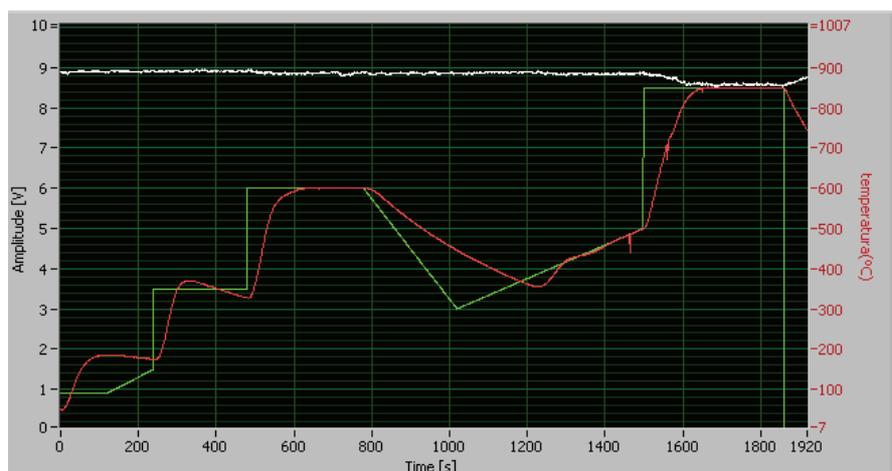


Figura 27 – Teste à resposta do laser, ao aplicar um programa de temperaturas para amostras de partículas atmosféricas e observado no software de controlo do analisador.

A linha branca corresponde ao sinal do laser. A linha verde indica os valores teóricos requeridos para a temperatura. A linha a vermelho indica o valor da temperatura real medida pelo termopar no interior do forno 1.

O sinal esperado deveria ser uma linha de sinal do laser com valor médio constante, em função de se tratar de uma operação com um filtro branco. No entanto o sinal da luz do laser, embora se tenha mantido estável ao longo da maior parte do tempo, sofre uma perda de sinal para valores elevados de temperatura. Esta variação, à semelhança dos valores observados para outros testes, pode ser devida a interferências electrónicas, uma influência associada à variação e máximos da temperatura, ou, alguma interferência derivada da luz de ruborização das resistências não eliminada.

Comparando o sinal da luz de laser com o obtido no teste sem filtro digital, levaria a supor que a não aplicação desse filtro, torna o sinal de luz mais estável e com menos influência de ruídos electrónicos, no entanto, a aplicação do filtro garante que o sinal observado, não é influenciado por grande parte de outros tipos de fontes. A descida do sinal do laser, para os valores máximos de temperatura nesta fase de testes, é mais acentuada, devendo-se, provavelmente, ao facto de se ter atingido temperaturas mais elevadas (850°C) e tendo em consideração as suposições relativas às interferências descritas, que estão todas, de alguma forma relacionadas com a temperatura, é de esperar que essas interferências aumentem com o aumento desta variável.

Ao longo da fase de testes tentou-se sempre melhorar a colocação do termopar do primeiro forno, junto ao filtro de partículas, sendo este aspecto importante, por um lado, como descrito anteriormente, para garantir que o filtro com partículas esteja sempre às temperaturas requeridas ao longo de um processo de análise e por outro, para afinação das constantes dos PIDs, os quais são sensíveis ao local em que está a ser medida a temperatura dentro do forno. Após a aplicação do filtro digital, procedeu-se á fixação definitiva dos termopares, o que não ocorreu na, primeira fase de testes, em que o termopar era colocado manualmente, após a colocação de cada filtro de amostragem, o que poderia não garantir, a sua colocação sempre no mesmo local (podendo variar alguns mm). Esta posição fixa, como referido anteriormente, é a zona em que a resistência tem o pequeno espaçamento de 0,5 cm, para permitir a passagem do laser, e devido a essa abertura, a zona em que a resistência tem maior dificuldade de aquecimento, podendo chegar a diferenças de 80 a 100°C entre essa zona e a zona central da resistência onde atinge os máximos valores de aquecimento. Sendo assim, para valores de 850°C medidos pelo termopar, a zona central da resistência poderá atingir os 950°C, o que vai aumentar, as influencias descritas, principalmente, a luz derivada do rubor, a qual se observou ser substancialmente maior, que na primeira fase de testes ou a dilatação térmica do material aplicado no forno.

Teste 3 – Teste ao comportamento da luz de laser a um programa de temperatura com filtro de quartzo com amostra de partículas.

Teste realizado nas mesmas condições que o teste anterior, aplicando-se neste caso um filtro de quartzo com amostra de partículas (Fig.28).

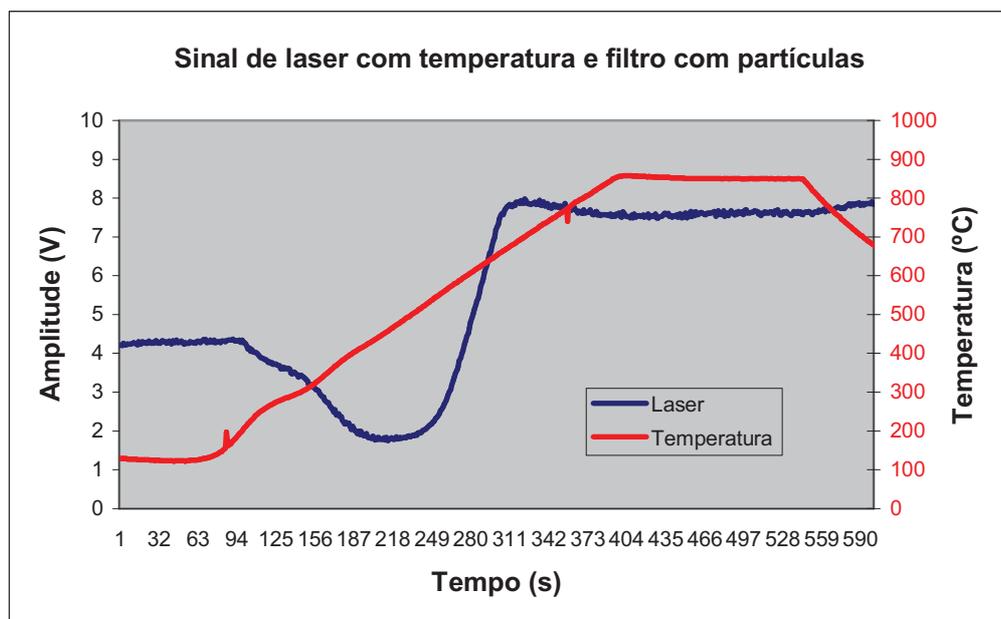


Figura 28 - Teste à resposta do laser, ao aplicar um programa de temperaturas rápido a um filtro com amostra de partículas atmosféricas.

Como o observado em testes com amostras de partículas, o laser reage como seria de esperar para uma análise com o método termo-óptico. Observa-se também neste caso, uma ligeira descida do sinal do laser nos valores máximos de temperatura, sendo esta descida observada nos testes anteriores, e devida às influências descritas anteriormente.

A razão e correcção ou minimização desta variação do sinal do laser, foi a que se dedicou maior atenção em função de, ao ser aplicado este analisador, para os fins descritos, esta variação de sinal poder suscitar erros de análise. Durante uma análise termo-óptica, qualquer descida do sinal do laser observada, será interpretada, como uma variação da transmitância provocada por alguma alteração do sistema filtro – partículas e não influenciada por outro tipo de causa. O facto de esta alteração ser observada, para os valores máximos de temperatura, retira a hipótese de ocorrência de alguma alteração do material depositado no filtro em função de, para estes valores de temperatura, todo o material depositado, foi volatilizado, apresentando-se assim o filtro já branco, limpo de

partículas. Devido a isso, o sinal do laser deveria manter-se estável durante o restante período de análise. A variação do material constituinte do filtro com a temperatura, não é referenciada por outros autores, o que também levou a não considerar esta hipótese.

Para determinação da fonte interferente, houve necessidade de recorrer a testes específicos, conforme o apresentado nos testes seguintes.

Teste 4 – Determinação das fontes de interferências observadas

A variação do sinal do laser para os valores máximos de temperatura pode ser devida, à partida, a uma das três hipóteses principais descritas sendo:

- Influência da temperatura por meio da expansão térmica do material aplicado no filtro;
- Influência da luz de ruborização das resistências de aquecimento;
- Influência electrónica por meio do funcionamento dos aparatos eléctricos, junto ao laser, nomeadamente, derivados da potência eléctrica derivada dos tiristors.

As três hipóteses são válidas. A provável influência dos elevados valores da temperatura poderá explicar o facto de ocorrer uma perda de sinal do laser para valores acima de 700°C, recuperando, de uma forma gradual, o sinal inicial, quando o programa de temperatura termina e se inicia a fase de arrefecimento.

A influência da temperatura, à partida, poderá actuar, de duas formas: a primeira hipótese, a ligeira expansão térmica do material aplicado no forno, que, ao estar o filtro com partículas sustentado por esse sistema, poderá sofrer algum tipo de movimento, alterando o local de incidência do laser. No entanto esta hipótese não se confirmou. Os materiais que poderiam ser influentes seriam os elementos compostos por quartzo, os de aço inoxidável ou elementos compostos por níquel-crómio, como as resistências de aquecimento. O termopar ao estar junto ao filtro de quartzo poderia alterar a posição deste, devido á expansão térmica do seu material constituinte; no entanto, é sempre colocado a poucos mm de distância, de modo a garantir que não haja contacto. As resistências de aquecimento poderão influenciar a movimentação da vareta de quartzo que direcciona a luz de laser até

ao detector a qual está em contacto com esta. Uma segunda hipótese, de influência da temperatura, poderá ser o facto de, o tubo de quartzo ao expandir com a temperatura alterar gradualmente a fracção de luz do laser que é reflectida na sua superfície, aumentando a quantidade desta e diminuindo a quantidade de luz que atinge o fotodetector

Durante o período em que o forno se mantém no máximo de temperatura o sinal do laser estabiliza. Este período, coincide com a máxima ruborização da resistência, levando-nos a suspeitar, que, embora para os testes sem laser, o sinal desta influência, não atinja valores tão elevados de tensão, e que o filtro digital anula este tipo de interferência, poderá haver uma percentagem desta influência, que não está anulada. Poderá ser emitida alguma fracção de luz das resistências no mesmo comprimento de onda que a luz de laser e com uma frequência de sinal igual, o que, nesse caso não será possível eliminar. A reacção do laser a esta temperatura, perdendo intensidade quando ocorre ruborização da resistências não se conseguiu explicar. À partida, como existe mais luz que atinge o detector, o sinal deveria aumentar e não diminuir, ocorrendo o oposto do esperado

A influência electrónica pode ocorrer em função do momento em que se observa a perda do sinal do laser, ser coincidente com o momento em que os tiristors estão a debitar o máximo de potência e o momento de recuperação do sinal do laser, para o valor inicial, coincidir com o momento em que os tiristors param de debitar. No entanto, o facto de o laser recuperar de uma forma gradual, ajuda a afastar esta última hipótese, visto, que na passagem do período de aquecimento para o de arrefecimento, o corte de potência debitada é instantâneo, o que levaria a supor, que nesse caso, a recuperação do laser também o seria, o que não se verifica.

Ao longo da realização dos testes, concluiu-se que, a descida do sinal do laser para os valores máximos de temperatura, aumenta, com a aplicação da vareta de quartzo entre o laser e o forno (Fig.39), o que leva a concluir, que a influência será devida, ou à

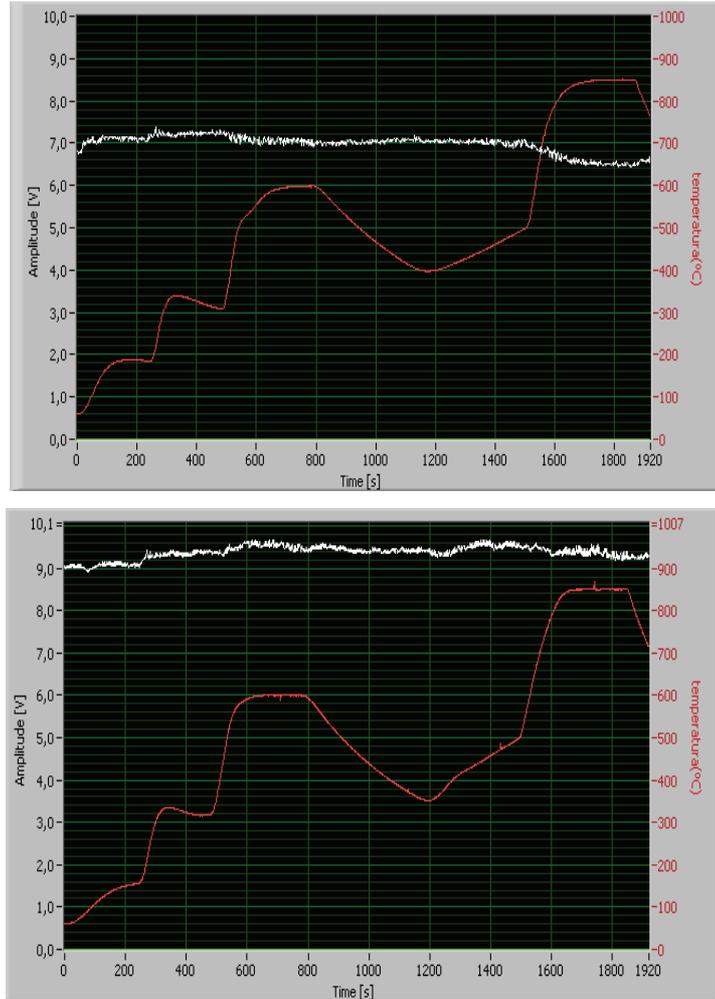


Figura 29 - Comparação entre a aplicação de uma vareta de quartzo inferior (gráfico superior) e a não aplicação (gráfico inferior), visualizados no termograma do software de controlo do analisador.

temperatura ou à luz de ruborização das resistências, afastando a hipótese da interferência electrónica por parte dos tiristors. A aplicação desta vareta de quartzo, provoca a descida da intensidade da luz de laser, perdendo uma quantidade de potência substancial, comparativamente à não aplicação da vareta de quartzo, sendo necessário até o aumento do factor de multiplicação do sinal, para se conseguir uma visualização deste segundo o requerido para a análise do termograma. No caso de ocorrer, uma interferência por parte da luz das resistências, e esta interferência ser constante e correlacionada com a temperatura, poderá ser contabilizada como uma fracção constante de potência da luz total que atinge o fotodetector nos períodos máximos de temperatura, que pode levar, no caso de o laser ter uma potência baixa, a que esta influência se sobreponha ao sinal do laser. Tal poderá não acontecer, no caso de o laser apresentar uma potência mais elevada, e a fracção de luz detectada para a luz das resistências não ser tão influente.

A interferência na luz de laser, derivada da luz das resistências, diminui em cerca de 6%, a intensidade do laser, dependendo este valor da temperatura atingida pelo forno. Ao retirar a vareta, a potência da luz de laser aumenta, para os valores aproximados dos máximos detectados, cerca de 800mV, o sinal detectado no termograma é mais sensível a interferências de ruído ou outro tipo, e devido a isso, o sinal menos estável observado, por outro lado, já não é observável a perca de sinal para os valores máximos da temperatura, o que leva a supor que, pelo facto de se conseguir uma maior potência para o laser, este se sobrepõe à influência da ruborização. Decidiu-se assim pela não colocação de uma vareta de quartzo inferior, entre o laser e forno, sendo necessário no entanto, tentar diminuir o factor de multiplicação do sinal, para que este surja entre os valores 0 e 10V, e para que se minimize o sinal do ruído electrónico, o qual aumenta ao retirar a vareta de quartzo.

Para averiguar qual das interferências, seria a responsável pela perda de sinal para valores máximos de temperatura, executaram-se testes de modo a separar cada uma das influências, conforme o apresentado no teste seguinte.

O teste anterior, não colocação de uma vareta de quartzo, permite eliminar a hipótese de ocorrer uma perca de sinal substancial por reflectância devida à expansão térmica do material aplicado no forno, visto não se observar a descida do sinal do laser para os valores máximos de temperatura.

A vareta de quartzo superior também pode influenciar o sinal detectado para a luz de laser, por um lado, pelo facto de estar encostada ao forno de quartzo, e à resistência de aquecimento, e esta ao aquecer e sofrer, consequentemente dilatação do seu material constituinte, pode alterar a posição da vareta e afectar o sinal detectado para a luz de laser, por outro, a própria vareta, ao estar tão junto do forno, poderá sofrer dilatação térmica e alterar as suas propriedades ópticas ao longo do aquecimento. Para averiguar essa influência foram realizados testes, afastando a vareta do forno, alguns centímetros do forno de quartzo notando-se que não ocorre uma diferença substancial no sinal do laser. Observando-se uma perca da intensidade do sinal do laser em todo o programa de aquecimento e uma maior estabilidade do laser. Ao afastar a vareta, poderão aumentar os fenómenos de reflexão e dispersão da luz após esta passar o tubo de quartzo, e diminuir

assim a quantidade de luz que atinge o fotodetector. Sendo assim torna-se imprescindível manter esta vareta encostada ao forno, para maximizar a quantidade de sinal recebido no detector. No caso de se aplicar um laser de maior potência, esta hipótese poderia ser considerada.

Para observar a hipótese de movimentação do filtro de partículas, fez-se passar a luz de laser, pelo forno, sem ser colocado um filtro de quartzo dentro do forno; no entanto, para que não ocorresse saturação do fotodetector, colocou-se um filtro branco, no montador do detector, antes de filtro óptico (Fig.30, gráfico superior).

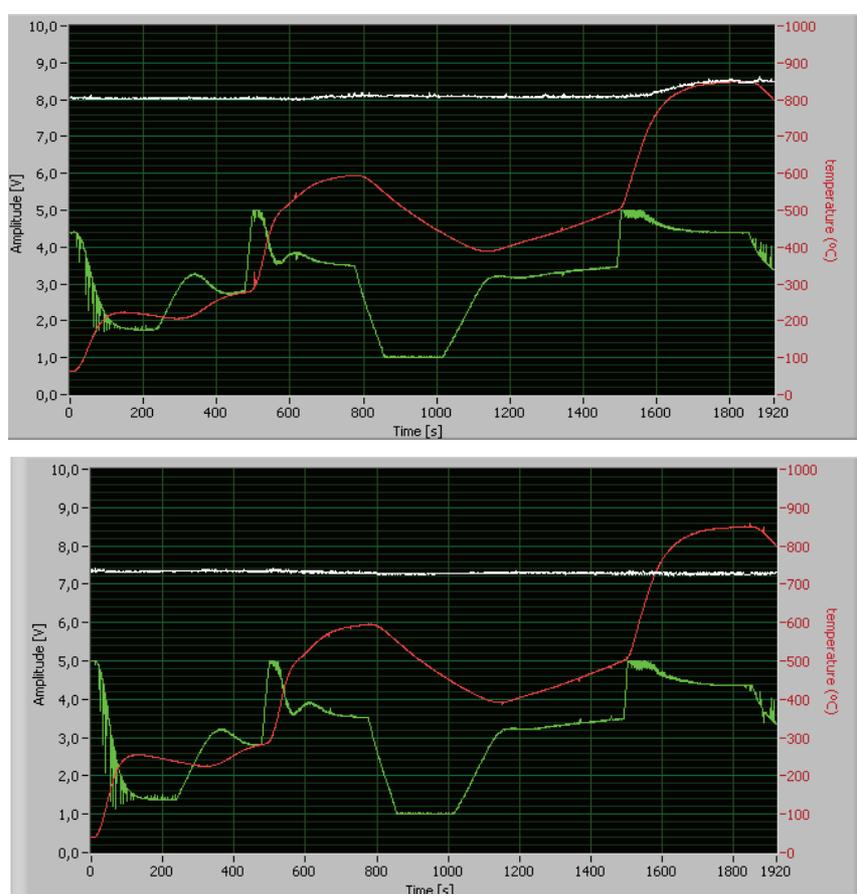


Figura 30 – Gráficos de comparação entre a captação da luz das resistências pelo detector (gráfico superior) e a não captação (gráfico inferior). A linha a branco corresponde à luz do laser e a linha vermelha a linha do programa de temperatura. Nestes gráficos observam-se os períodos em que os tiristors debitam os máximos de potência (linha verde).

Ao fazer correr um programa de temperatura, observou-se que o laser se manteve estável, até se atingirem os valores máximos da temperatura, embora, neste caso, ao contrário dos testes anteriores, o laser apresentou um aumento de sinal e não uma perda.

Embora não se consiga explicar a verdadeira razão deste comportamento, pode-se no entanto concluir que o filtro branco de partículas não interfere na alteração do sinal do laser ao longo de um programa de aquecimento visto que se continua a observar uma interferência nos valores máximos de temperatura, podendo-se assim retirar essa hipótese. A razão de o sinal aumentar, será devida ao filtro branco colocado antes do filtro óptico, que, poderá aumentar os fenómenos de reflexão da luz entre este e o filtro óptico, e incrementar o sinal detectado.

Nestes testes, fez-se a análise da potência debitada por parte dos tiristors (linha a verde), observando-se que os picos máximos de potência não interferem electronicamente, no sinal do laser, sendo esta hipótese também eliminada.

Para determinar a influência da luz das resistências (gráfico inferior, Fig.30) afastou-se o sistema forno do caminho óptico, incidindo-se o laser directamente na vareta do fotodetector, com um filtro de quartzo branco colocado antes do filtro óptico, para a não saturação do detector. O forno manteve-se afastado cerca de 1 a 2 cm do caminho óptico, para garantir a mesma influência da temperatura, no entanto entre o caminho óptico e o forno, foi colocada uma fina folha de alumínio de modo a que não fosse detectada nenhuma luz derivada do aquecimento das resistências.

Ao fazer correr um programa de temperaturas, em que se observa uma linha estável do laser, sem nenhum tipo de influência, concluindo-se assim que a luz derivada das resistências será de facto, a fonte de interferência causadora da variação da luz de laser para os valores máximos de temperatura.

Observa-se uma amplitude muito baixa de ruídos electrónicos pelo facto de, ao estar o laser a incidir directamente na vareta de quartzo superior, o factor de escala variável, é muito reduzido (valor de 2), diminuindo-se substancialmente esta interferência.

A comparação entre os testes sem filtro digital e com filtro digital, levaria a supor que a influência da luz das resistências é inferior nos primeiros. A diferença ocorre, principalmente na zona de colocação do termopar, que nos primeiros, não está colocado precisamente junto ao filtro, mas mais perto da zona central de aquecimento das resistências, o que influi, conforme referido, na temperatura alcançada por esta zona, visto

que deste modo, o forno 1 não atingiu temperaturas tão elevadas como na segunda fase de testes, influenciando a intensidade da luz das resistências e por sua vez no modo como esta influencia o sinal observado para a luz de laser.

Assim, decidiu-se, que o analisador deveria operar: sem vareta de quartzo inferior; com valores baixos do factor de multiplicação, definido por ganho, devendo este estar entre os valores de 6 a 10; com vareta do detector encostada ao forno de quartzo e com a aplicação de um filtro digital.

9.3.3 Teste ao sistema completo do analisador.

Procedeu-se ao teste do analisador com todo o sistema completo, com o sistema de gases de arraste e a ligação do analisador de CO₂.

O único processo que não foi concluído, foi o sistema de colocação da amostra, o qual até ao momento, ainda estava em fase de testes e que não é apresentado neste trabalho. Decidiu-se, conforme referido, pela colocação da amostra, directamente dentro forno de quartzo, sem algum suporte.

Antes da realização do teste, procedeu-se á calibração do medidor de caudal mássico, à determinação dos caudais de gases de arraste e à calibração do analisador de CO₂ conforme apresentado nas secções seguintes.

Calibração do medidor de caudal mássico.

Os caudais de gases são medidos com um medidor de caudal mássico do tipo AALBORG, com limite de medição entre 0 a 500 cm³.min⁻¹. Este medidor foi calibrado com um medidor por bolha de sabão, sendo a recta de calibração obtida, apresentada no Anexo I. O caudal é medido após a passagem dos gases no analisador de CO₂, para se garantir que os caudais aplicados estão a passar no analisador, para não ocorrerem erros de determinação de concentrações no tratamento de dados.

Determinação dos caudais de gases de arraste.

A corrente de gases aplicada no forno 1 (Fig.12), no protocolo de temperaturas utilizado no DAO, é constituída por N₂ puro numa primeira fase de 16 minutos, seguida de uma segunda fase de aquecimento em atmosfera de 4%O₂/96%N₂ nos restantes 14 minutos, sendo o oxigénio admitido numa corrente de ar puro com 21% O₂ e 79% de N₂.

No presente trabalho, é aplicado o mesmo protocolo; no entanto, pelo facto de se ter uma maior dificuldade no arrefecimento, pelo facto de se usar fibra cerâmica a envolver o forno, acrescentou-se mais um minuto no passo de arrefecimento entre 600 e os 300 °C. Sendo assim a alteração de atmosferas no primeiro forno faz-se após os primeiros 17 minutos, momento em que a electroválvula altera os caudais de arraste. O modo de alteração consiste em se admitir inicialmente ao 1º forno uma corrente de N₂ e ao 2º forno uma corrente de ar, a qual, após o intervalo de tempo referido, passa a ser admitida ao 1º forno, juntamente com o N₂.

O caudal total requerido é cerca de 300 cm³.min⁻¹, valor utilizado no analisador actualmente usado no DAO, em função de ter sido este o valor para a melhor correcção da pirólise obtido ao longo do tempo de utilização. Com base nos valores utilizados no analisador actual, definiu-se cerca de 60 cm³.min⁻¹ para a corrente de ar e 240 cm³.min⁻¹ para a corrente de N₂.

Assim a percentagem real de O₂ aplicada no analisador do presente projecto é

$$\%O_2 = Q_{O_2}/Q_t = [(0,21*60)/(60/240)]*100 = 4,2 \% O_2 \quad \text{eq.11}$$

Onde Q_{O₂} – caudal de oxigénio, (cm³. min⁻¹) e Q_t – caudal total, (cm³. min⁻¹). Os valores medidos no medidor de caudal mássico, aplicados após calibração, são apresentados no Anexo 1.

Observou-se um tempo de resposta mais lenta do medidor de caudal mássico, após abertura dos gases de arraste, tal se poderá dever alguma perda de carga na zona de colocação do Oxido Cúprico.

Calibração do analisador de CO₂

O analisador de CO₂ é do tipo NDIR (espectrofotómetro de infravermelhos não dispersivo), com duas escalas de medição de concentração, 0 – 5000 µg e uma escala mais reduzida de 0 – 500 µg, com uma saída de sinal de tensão entre 0 a 10V.

O zero do analisador foi calibrado com uma corrente de ar puro e o valor de *span* calibrado com uma corrente de CO₂ puro, com concentração de 337 ppm.

Teste do analisador termo-óptico com filtro de quartzo com amostra de partículas

Testou-se o analisador termo-óptico com um filtro de partículas, fazendo-se correr um programa de análise para amostras. Executaram-se dois testes, um aplicando um filtro com elevada carga de partículas (Fig.31 e Fig.32), o qual se apresentava com coloração escura e outro com uma carga inferior, apresentando uma coloração cinzenta (Fig.33).

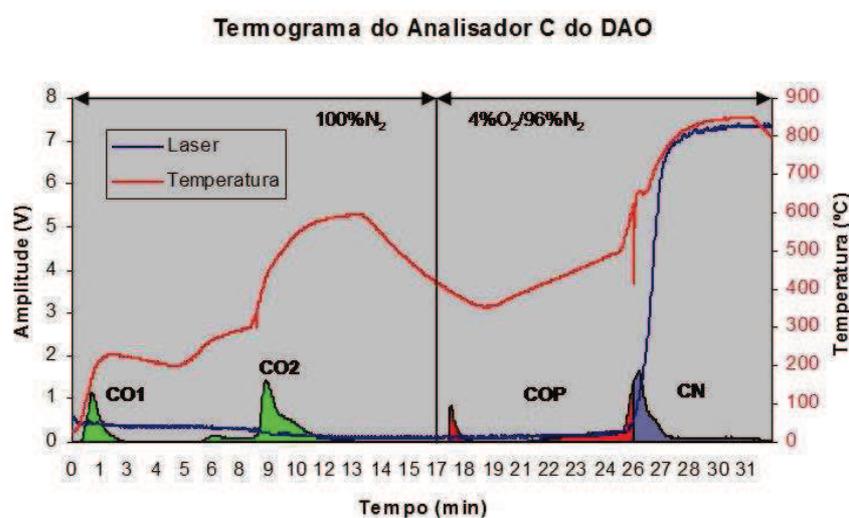


Figura 31 – Termograma obtido no analisador termo-óptico C do DAO, ao executar programa para um filtro de partículas. As áreas CO1, CO2, COP e CN correspondem aos sinais de concentração de CO₂ medidos pelo analisador NDIR.

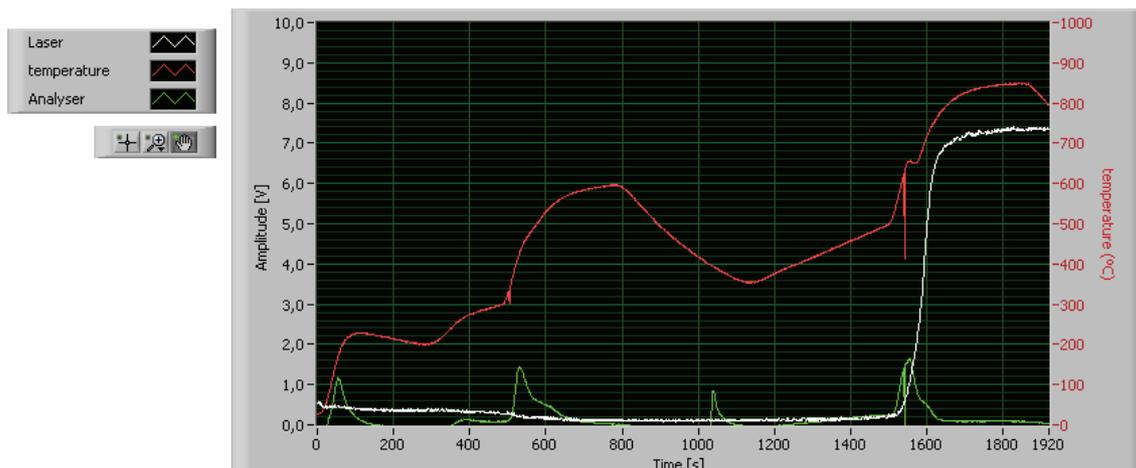


Figura 32 – Termograma obtido no software de controlo do analisador C, apresentando-se as linhas de laser (branca), linha da temperatura (vermelha) e linha da concentração de CO₂ (verde).

A figura apresenta o termograma final de uma análise de aerossol carbonoso com o analisador termo-óptico desenvolvido neste trabalho

A resposta do laser ao programa de temperaturas confirma a positiva aplicação do analisador para análise de partículas carbonáceas em aerossóis atmosféricos; no entanto, ao realizar análises a filtros de quartzo com elevada carga de partículas, a intensidade do laser diminui substancialmente, podendo chegar, provavelmente à completa perda de transmitância dependendo da carga de partículas recolhida no filtro, visto o laser não ter capacidade de penetração. No entanto, nos filtros analisados, embora o valor inicial seja baixo, observa-se a curva típica de um analisador termo-óptico por transmitância.

O laser mantém-se mais ou menos constante durante a primeira fase de aquecimento, até se atingir a temperatura dos 300°C. Durante esta fase ocorre a volatilização das partículas orgânicas menos refractárias, correspondendo ao primeiro pico de CO observado (CO1). No início do aquecimento, entre os 300 e os 600°C, o laser inicia a fase de decrescimento, correspondendo ao início do fenómeno de pirólise de compostos orgânicos, começando o escurecimento acentuado do filtro. Observa-se nesta fase outro pico de CO volatilizado (CO2). O laser atinge os valores mínimos após esta fase, mantendo-se nesse valor, até o momento da segunda fase de aquecimento.

Após a segunda fase de aquecimento, estando o filtro já em atmosfera de 4%O₂/96%N₂ inicia a volatilização do COP (área abaixo da curva de CO₂, a vermelho escuro). O laser

atinge o valor inicial, na temperatura de 600°C, considerando-se este ponto a finalização da volatilização do carbono pirolítico e início da volatilização do CN (área abaixo da curva de CO₂, a cinzento escuro) correspondendo ao restante carbono que volatiliza até ao final do programa de temperatura. O CN volatiliza para valores de temperatura nesta gama, estando de acordo com o que é referido em fontes bibliográficas.

O laser segue a linha típica ascensional até estabilizar nos valores máximos de temperatura, considerando-se que o filtro de quartzo se encontra branco, sem partículas atmosféricas.

A interferência observada no sinal do laser, para os valores máximos de temperatura, nos testes em que se aplicou a vareta inferior, não se observou nos testes realizados nesta fase, confirmando-se que, a não aplicação da vareta com o consequente aumento da potência do laser, em conjunto com a aplicação do filtro digital, permite a anulação da interferência devida à luz das resistências de aquecimento.

Relativamente ao programa de temperatura, observa-se que os tiristors não conseguiram executar o programa de temperatura conforme o especificado no protocolo, devendo-se, como referido, à necessidade de uma melhor afinação das constantes dos PIDs, de modo a estarem adaptados às alterações aplicadas.

Observa-se ruído electrónico no sinal de luz de laser, e alguma interferência electrónica nos parâmetros de temperatura e analisador de CO₂. Não se conseguiu determinar a fonte causadora deste ruído, no entanto, as amplitudes de sinal de este tipo de interferência não são elevadas e não torna inviável a aplicação do analisador para os fins requeridos. É no entanto necessário, a continuação de estudos para determinação das fontes causadoras desta interferência de modo a se poder diminuir ou evitar.

Ao fazer correr um programa de análise para um filtro de partículas com menor carga (Fig.33) observa-se uma curva mais nítida do laser, confirmando que o analisador termo-óptico é sensível a cargas elevadas de partículas.

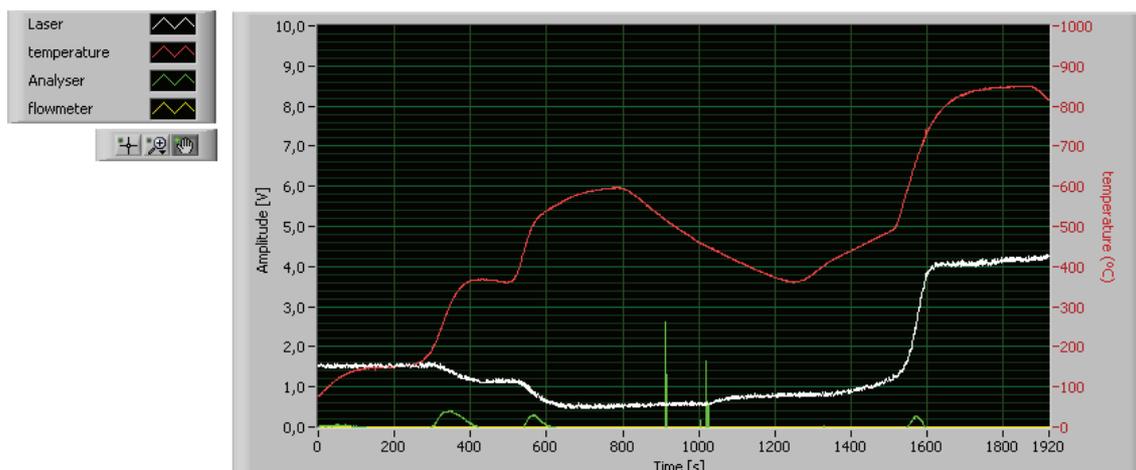


Figura 33 – Termograma observado no software de controlo do analisador termo-óptico C do DAO para um filtro de partículas.

O ponto de recuperação do laser para o valor inicial, é mais nítido neste teste, devido á maior intensidade de luz do laser que atinge o fotodetector. O valor de sinal para a fase final do programa, em que o filtro já está branco, é baixo para os valores normalmente atingidos noutros testes (5 – 10 V). Isto pode-se dever á não correcta posição do laser, relativamente ao fotodetector, podendo a luz incidente não executar uma linha perpendicular. Em todos os testes houve necessidade de recolocar o laser, tentando-se sempre obter o máximo de intensidade possível, adequada á posição perpendicular, que esse deve ter, em relação ao tubo de quartzo. Essa recolocação é necessária devido á fraca potência do laser.

As constantes dos PIDs foram aferidas para as condições actuais, com o objectivo de se conseguir uma melhor resposta dos tiristors, o que se observa neste teste, no entanto é necessário a continuação de esta aferição de modo a otimizar esta variável.

Os ruídos electrónicos observados, são inferiores aos ocorridos nos testes anteriores, pelo facto, de ao retirar a vareta inferior de quartzo, o factor de multiplicação variável (definido neste trabalho como ganho) aplicado ao sinal do laser, para que este se situe em valores entre 0 e 10V, poder ser diminuído relativamente aos valores usados, ao aplicar a vareta de quartzo inferior, diminuindo também, conforme referido, a amplitude dos ruídos electrónicos associados. A amplitude do sinal de ruído observado no sinal do laser, ainda assim é substancial, podendo-se recorrer ao cálculo de uma média corrida, para esses valores, no tratamento de dados, de modo a obter uma curva com menor amplitude de sinais de ruído.

10. Conclusões

Os objectivos do trabalho foram atingidos, em função de se conseguir um método automatizado para análise de carbono orgânico e carbono negro em partículas atmosféricas.

Relativamente ao analisador anteriormente usado no Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro, conseguiu-se uma análise mais automatizada, nomeadamente ao nível de controlo computadorizado de toda a operação e sistema de colocação da amostra de partículas a analisar.

Os testes realizados com filtros de quartzo com partículas atmosféricas, levam a concluir que o analisador desenvolvido pode ser aplicado na análise de aerossol carbonoso, especificamente para a determinação da concentração de carbono orgânico e carbono negro em partículas atmosféricas.

A baixa potência do laser, em função de ter associados várias interferências, leva a ponderar, a hipótese de substituição deste aparato por outro mais potente, podendo-se utilizar como referência a potência de saída de 35mW, conforme o utilizado no analisador actual do DAO, apresentando as mesmas características de pulsação ou a aplicação, de uma vareta de quartzo superior de menor diâmetro (2 a 3 mm) utilizando o mesmo laser.

Na quantificação da influência das interferências conclui-se que a mais significativa é a luz derivada das resistências de aquecimento, que provocam a diminuição do sinal do laser em cerca de 6%, dependendo este valor da temperatura máxima alcançada no aquecimento e da intensidade detectada para a luz do laser.

Os ruídos electrónicos observam-se no sinal detectado para a luz (laser ou de outro tipo) pelo detector, o qual não consegue manter uma linha estável ao longo da operação, em todos os testes efectuados, executando uma linha irregular ao longo do tempo, de amplitudes de centésimos de volts. A amplitude do ruído tem um valor aproximado em todos os testes, sendo uma componente a ter em consideração em processos de análise futuros.

A alteração do diâmetro de tubo de quartzo, relativamente ao analisador actualmente utilizado no DAO, aplicando-se no presente trabalho um tubo de quartzo com 12,5 mm de diâmetro interno, limita a área de filtros aplicados para a análise, podendo ser aplicados filtros de quartzo, com o máximo de 100 mm²; no entanto este valor poderá ser inferior dependendo do acessório de suporte dos filtros de análise.

A resposta lenta do forno, nas fases de descida de temperatura, ao longo de um processo de arrefecimento, indica a necessidade de um sistema mais eficaz de arrefecimento ou o aumento dos tempos dos patamares do protocolo de análise, principalmente na passagem do degrau de 600 °C para os 300°C.

As constantes de controlo do PID, aplicadas no software de controlo permitem que o forno responda positivamente ao protocolo de análise aplicado, no entanto estas estão dependentes da zona de localização dos termopares dentro dos fornos. Sugere-se uma posição fixa para o termopar de controlo do forno 1.

Conclui-se que são necessários mais estudos sobre a diminuição dos ruídos electrónicos, e necessários mais testes ao analisador aplicando o protocolo de temperatura a filtros com amostras de partículas atmosféricas, de modo a otimizar o funcionamento do analisador, podendo assim ser aplicado em estudos de poluição atmosférica.

Bibliografia

- Afonso J., Pio C., Oliveira T. (2004) *Avaliação da determinação de carbono Orgânico e Carbono Negro por um Método Termo Óptico*. Actas da 8ª Conferência Nacional do Ambiente, Lisboa, Portugal
- Alves C. (2005): *Aerossóis Atmosféricos: Perspectiva Histórica, Fontes, Processos Químicos de Formação e Composição Orgânica*. Quím. Nova, Vol. 28, No 5, p. 859-870.
- Alves C.; Pio, C.; Duarte A. (2001): *Composition of Extractable Organic Matter of Air Particles from Rural an Urban Portuguese Areas*. Atmospheric Environment, Vol. 35, p 5485-5496.
- András Gelencsér, (2004): *Carbonosous Aerosol*, Springer, Dordrecht, The Netherlands.
- Baumgardner D.; Raga, G.; Peralta, O.; Rosas, I.; Castro, T.; Kuhlbusch, T.; Jonh A.; Petzold, A.(2002): *Diagnostic black carbon trends in large urban áreas using carbon monoxide measurements*. Journal of Geophysical Res., Vol. 107, No. D21 8342, doi:10.1029/2001JD000626
- Bond, T. C.; Streets, D. G.; Yarber K. F.; Nelson, S. M. ; Woo, J.- H.; Klimont Z. (2004) A Technology-based global inventory of Black and Organic Carbon Emission from Combustion. Journal of Geophysical Research, Vol. 109, D14203, doi:10.1029/2003JD003697, 2004
- Camozzi S.p.A (2008) <http://www.camozzi.com/camozzi/index.php?lang=en>.
- Castro, L.M. (1997) *Composição e Origem dos poluentes Particulados numa Atmosfera Costeira*, Tese de Doutoramento. DAO, UA, Aveiro, Portugal
- Cerqueira, M.A.; Pio C.A.; Afonso J.V.; Santos C.N.; (2004): *Níveis de carbono particulado na precipitação: observações efectuadas em Aveiro durante o ano de 2003*, Actas da 8ª Conferência Nacional do Ambiente. 27-29/10/2004, Lisboa, Portugal
- Chow C. J.; Watson J. G.; Chen, L.W.A.; Arnot W. P. Moosmüller H. (2004) *Equivalence of Elemental Carbon by Thermal/optical Reflectance and Transmittance with Different Temperature Protocols*. Environ. Sci. Technol., vol. 38, p. 4414 – 4422.
- Colbeck, Ian (edi.) (2008): *Environmental Chemistry of Aerosols*. Blackwell Publishing Ltd, Oxford, UK
- Dickerson, R. R.; Kondragunta, S.; Stenchikov, G.; Doddridge, B.G.; Holben, B.N. (1997): *The Impact of Aerosols on Solar Ultraviolet Radiation and Photochemical Smog*. Science, Vol. 278, p 827 – 830.
- DRI (2000): *DRI Standard Operating Procedure – Thermal/Optical Reflectance Carbon Analysis of Aerosol Filter Samples*. DRI, DRI SOP 2-204.6, Reno, NV, USA

- DRI (2005): *DRI Standard Operating Procedure – DRI Model 2001 Thermal/Optical Carbon Analysis of Aerosol Filter Samples (TOR/TOT) – Method IMPROVE_A*. DRI, DRI SOP 2-216.1, Reno, NV, USA
- Edmund Optics (2007): *Optics and optical Instruments Catalog /2007*. Edmund Optics Ltd, York UK
- Fialho, P. (2004): *Absorption coefficients by aerosols in remote areas: a new approach to decouple dust and black carbon absorption coefficients using seven-wavelength Aethalometer data*. *Journal of Aerosol Science* (36), pag. 267-282
- F.Fonseca (2006) *Termometria*. F.Fonseca S.A., Vol.1
- George M. Hidy (1984): *Aerosols An Industrial and Environment Science*. Academic Press, Inc., Florida, USA
- Götz, G.; Mészáros, E.; Vali, G. (1991): *Atmospheric Particles and Nuclei*. Akadémiai Kiadó, Budapest.
- Harris, Daniel C. (2005): *Análise Química Quantitativa – 6ª Edição*. LTC, Rio de Janeiro, Brasil
- HOKE (2008): <http://www.hoke.com/products/metering/index.htm>
- IPCC (2001): *Climate Change 2001: The Scientific Basis- Contribution of Working Group I to the Third assessment Report*. J. T. Houghton, Y. Ding, D.J. Griggs, M. Noguer, P. J. van der Linden and D. Xiaosu, Cambridge University Press, Cambridge, UK
- IPCC (2007): *Changes in Atmospheric Constituents and in Radiative Forcing in Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel Change*. [Solomon et al. (eds)]. Cambridge University Press, Cambridge, UK and New York, USA
- Johnson R.I.; Jitendra J.S.; Cary R.A.; Huntzicker J.J. (1981). *An automated thermal-optical method for analysis of Carbonous aerosol*. Macias ES, Hopke PK, Eds., ACS Symposium Series No. 167, Atmospheric Aerosol: Source/Air Quality Relationships, American Chemical Society, Washington, D.C
- Lenntech (2008): <http://www.lenntech.com/Stainless-steel-304.htm>
- National Instruments (2008): <http://www.ni.com/>
- Offenberg, J. H. and Baker, J. E. (2000): *Aerosol size distributions of elemental and organic carbon in urban and over-water atmospheres Atmospheric Environment*. Vol. 34, No 10, p. 1509-1517(9)

- Penner, J. E. and Novakov, T. (1996): *Carbonaceous Particles in the Atmosphere: A Historical Perspective to the 5th.International Conference on Carbonaceous Particles in Atmosphere*. Journal of Geophysical Res., Vol. 101, No. D14, p. 19,373 – 19,378.
- Petzold, A. and Niessener, R. (1995): *Method Comparison Study on Soot-Selective Techniques*. Mikrochimica Acta, Vol. 117, No 3-4, p 215-237.
- Pio, C.; Castro, L.M.; Ramos; M.O. (1994a): *Differentiated Determination of Organic and Elemental Carbon in Atmospheric Aerosol Particles by a Thermal-Optical Method*. Physico-Chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants, European Commission Report EUR 15609/2 EN, Brussels, p 706-710.
- Pio, C. A.; Ramos M. O.; Duarte A. C. (1994b) *Measurement of Carbonates in Atmospheric Aerosols by Acidification and Analysis of CO₂ by NDIR*, Physico-Chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants, European Commission Report EUR 15609/1 EN, Brussels, p 712-717
- Pio, C.A.; Nunes T. V.; Santos, I. M. (1992): *Estudo da Composição Química e Granulométrica do Aerossol na Atmosfera Marinha e Industrial*. CCRC, 3^a Conferência Nacional sobre a Qualidade do Ambiente, Vol. 1, p 11 – 21.
- Rangel, M. C. e Carvalho, M.F.A. (2003): *Impacto dos Catalisadores Automotivos no Controle da Qualidade do Ar*. Química Nova, Vol. 26, No 2, p 265 – 277.
- Saint Gobain (2005) <http://www.saint-gobain.com/fr/html/index.asp>
- Seinfeld, John H, (2006): *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, 2nd Edition, John Wiley & Sons, New Jersey, USA.
- Simões, R. e Ferreira, N. (2007): *Estudo Comparativo da Composição Carbonácea em Coimbra e Porto através do método termo-óptico*, Disciplina de projecto, DAO, UA, Aveiro, Portugal
- Stocker Yale, (2007): *Lasiris Diode Laser Products Instruction Manual*, Canada
- Tanner L. R.; Gaffney S. J.; Phillips, M. F. (1982): *Determination of Organic and Elemental Carbon in Atmospheric Aerosol Samples by Thermal Evolution*, Anal. Chem., 54, pag. 1627-1630, New York, USA
- Watson, J.G., Chow, J.C., Antony Chen, L.-W.(2005): *Summary of Organic and Elemental Carbon/Black Carbon Analysis Methods and Intercomparisons*. Aerosol and Air Quality, Vol. 5, No. 1, pp. 65-102,.

