

## AMOSTRAGEM DO MATERIAL PARTICULADO E FRAÇÃO ORGÂNICA VOLÁTIL DAS EMISSÕES EM MOTOR CICLO DIESEL SEM A UTILIZAÇÃO DE TÚNEL DE DILUIÇÃO

Eliana Weber de Menezes\* e Renato Cataluña

Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves, 9500, 91501-970 Porto Alegre - RS, Brasil

Recebido em 11/12/07; aceito em 2/6/08; publicado na web em 10/11/08

SAMPLING OF PARTICULATE MATTER AND OF THE VOLATILE ORGANIC FRACTION OF EMISSIONS FROM A DIESEL CYCLE ENGINE WITHOUT THE USE OF DILUTION TUNNEL. Using a sampling method of particulate matter (PM) without the use of a dilution tunnel allows for evaluations of the volatile hydrocarbons (HC) in the emissions of diesel cycle engines. The procedure in this work applied a heated filter with temperature controlled. The volatile compounds are condensed at low temperature, allowing for evaluation of the HC by thermal desorption of the PM and for analysis of the condensed compounds of the exhaust gases.

Keywords: diesel; sampling of particulate matter; sampling of volatile organic fraction.

### INTRODUÇÃO

Devido ao grande número de veículos automotores nos grandes centros urbanos, a contaminação do ar tem atingido níveis alarmantes. Os veículos equipados com motores ciclo diesel são responsáveis pela maior parte das emissões de material particulado (MP), óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ) e óxidos de enxofre ( $\text{SO}_x$ ).<sup>1-5</sup> A imposição de limites máximos para as emissões dos motores diesel está associada aos danos provocados à saúde e ao meio ambiente pelo material particulado e óxidos de nitrogênio. No caso do material particulado, o perigo está associado ao seu pequeno tamanho (diâmetro aerodinâmico médio na faixa de 0,01-0,25  $\mu\text{m}$ ),<sup>6,7</sup> grande área superficial e compostos orgânicos adsorvidos.<sup>7-10</sup> O material particulado, gerado na combustão do óleo diesel, contém sulfatos, nitratos, metais pesados e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.<sup>11</sup> Devido ao seu pequeno tamanho, o material particulado é facilmente inalado através das vias respiratórias, podendo acumular-se nos alvéolos pulmonares, causando fibrose, efeitos mutagênicos e aumento da incidência de câncer pulmonar.<sup>12-19</sup>

Os hidrocarbonetos (HC) das emissões do diesel são compostos de elevada massa molar, gerados a partir da combustão incompleta do óleo diesel e do óleo lubrificante.<sup>2,3,8</sup> Estes ficam adsorvidos sobre a superfície do material particulado, gerando agregados. A aglomeração dos núcleos carbônicos, contendo hidrocarbonetos adsorvidos, começa na câmara de combustão e continua até a descarga. Os hidrocarbonetos não queimados apresentam maiores concentrações nas regiões frias da câmara de combustão, ou seja, junto às paredes, ou na região onde a mistura é muito diluída, impedindo a propagação da chama.<sup>20</sup> Também ocorre a presença dos hidrocarbonetos no início e no final da injeção por baixa velocidade, com conseqüente má mistura, e pelo combustível retido na cavidade fria do bico injetor.<sup>21</sup>

A formação do material particulado gerado na combustão do diesel é bastante complexa e envolve uma seqüência de etapas reacionais (pirólise, nucleação, crescimento e coagulação, agregação e oxidação).<sup>22</sup> Além disso, depende de vários fatores, como tipo de motor, condições de operação e composição do combustível.<sup>23</sup> A

quantificação do material particulado depende diretamente do seu sistema de amostragem. Segundo a norma técnica NBR 14489,<sup>24</sup> o material particulado é definido como qualquer material coletado nos filtros do sistema de amostragem, após a diluição do gás de exaustão bruto do motor com o ar limpo e filtrado. A determinação da emissão de material particulado requer um sistema de diluição capaz de manter a temperatura do gás de exaustão diluído, no máximo, a 325 K (52 °C) e prevenir a condensação de água. Todas as partes do sistema de diluição e do sistema de amostragem (do tubo de escapamento até o suporte do filtro), que estão em contato com o gás de exaustão bruto e diluído, devem ser projetadas para minimizar a deposição ou a alteração do material particulado.

Este trabalho apresenta resultados da quantificação do material particulado do diesel, sem a utilização do túnel de diluição. O procedimento utilizado permite a condensação dos hidrocarbonetos voláteis dos gases de exaustão, o que não é possível utilizando-se o túnel de diluição. O sistema de amostragem foi desenvolvido para a quantificação do material particulado e análise dos hidrocarbonetos voláteis condensados sobre os núcleos carbônicos do material particulado e na fração condensada dos gases de exaustão. O procedimento proposto utiliza um filtro com temperatura controlada e um condensador com água gelada e avalia os hidrocarbonetos em um amplo espectro, através da dessorção térmica do material particulado e análise da fração condensada dos gases de exaustão do motor diesel.

### PARTE EXPERIMENTAL

#### Materiais

Os ensaios para quantificação do material particulado e análise dos hidrocarbonetos voláteis das emissões da combustão do diesel foram realizados utilizando-se um motor/gerador Diesel Toyama, modelo T 70F, estacionário, monocilindro, quatro tempos, com injeção direta de combustível e taxa de compressão de 17:1. O motor/gerador operou a 3600 rpm e carga fixa de 2000 W. Como combustível, utilizou-se um diesel comercial fornecido pela Petrobras (Petróleo Brasileiro S.A.), cujas propriedades físico-químicas foram determinadas em laboratório através de ensaios padronizados, conforme os resultados apresentados na Tabela 1.

\*e-mail: eliana@iq.ufrgs.br

**Tabela 1.** Propriedades físico-químicas do diesel

Propriedades	Diesel	ASTM
Enxofre total (% massa)	0,0444	D 5453
Destilação: 50% vol., recuperado (°C)	268,2	D 86
Destilação: 85% vol., recuperado (°C)	342,4	D 86
Massa específica a 20 °C (kg/m <sup>3</sup> )	840,8	D 4052
Ponto de Fulgor (°C)	47	D 93
Ponto de entupimento de filtro a frio (°C)	+ 1	D 6371
Ponto de névoa (°C)	6,0	D 2500
Ponto de fluidez (°C)	- 3,0	D 97
Resíduo de carbono Ramsbottom	0,13	D 524
Viscosidade cinemática (mm <sup>2</sup> /s=cSt)	3,2	D 445
Número de cetano	47	D 613
Entalpia de combustão (MJ/kg)	46,4	D 240
Fórmula molecular média*	C <sub>13</sub> H <sub>29</sub>	-
Massa molar média (g/mol)*	185	-

\* Determinada por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (GC-FID).

## Métodos

### Amostragem do material particulado e análise dos hidrocarbonetos adsorvidos

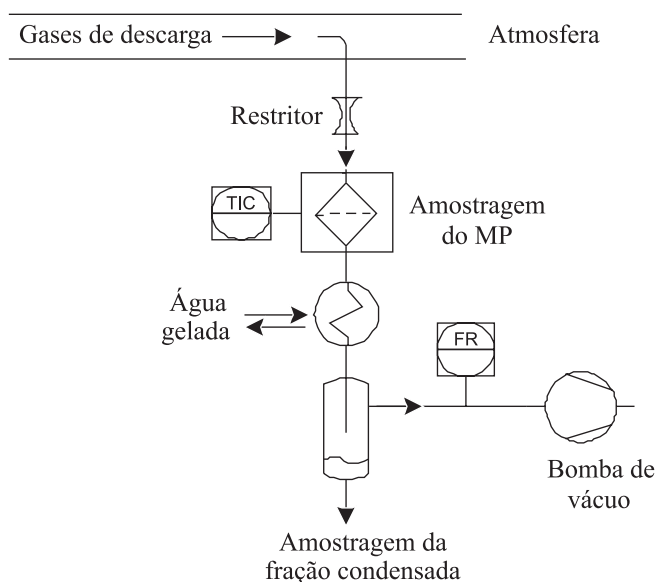
A amostragem do material particulado da exaustão do motor diesel foi realizada através da passagem de um fluxo constante de 8,0 L/min em um suporte contendo um filtro (microfiltro de fibra de vidro com 47 mm de diâmetro, Macherey-Nagel®). A medida do fluxo dos gases foi obtida utilizando-se um medidor de fluxo mássico (20 L/min, Sensirion®), e a temperatura do suporte foi ajustada através de um forno com controle eletrônico de temperatura. O tempo de amostragem do material particulado por filtro foi de 30 min e os ensaios foram realizados de forma a obter no mínimo cinco resultados com desvio padrão menor do que 5% do valor médio obtido.

Após a retenção do material particulado no filtro, os gases são resfriados em um condensador de vidro, com água na temperatura de 5 °C. A Figura 1 apresenta o esquema da amostragem do material particulado.

A quantificação do material particulado foi realizada por análise gravimétrica, em função do volume de gás amostrado. Para a análise gravimétrica, utilizou-se uma balança analítica com precisão de 0,0001 g (Ohaus, AS 2005). A amostragem do material particulado foi realizada com o suporte nas temperaturas de 100 e 300 °C.

Os compostos orgânicos voláteis do material particulado foram obtidos por dessorção térmica do material retido no filtro. A fração dessorvida foi calculada através da variação da massa de material particulado antes e após o procedimento de dessorção. A dessorção térmica foi realizada sob fluxo de argônio (20 mL/min), com taxa de aquecimento de 10 °C/min, desde a temperatura ambiente até 550 °C. O elemento filtrante, com massa conhecida de material particulado, foi colocado em um tubo de quartzo, com saída para a atmosfera. Os compostos voláteis do material particulado, condensados na superfície interna fria do tubo de quartzo, foram solubilizados com 3,0 mL de diclorometano (Merck®) e avolumados, sob fluxo de argônio, para 1,0 mL. A composição do produto foi analisada por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama.

A análise cromatográfica foi realizada utilizando-se uma coluna capilar HP-5 (5% fenilmetilsiloxano) com 30 m x 0,32 mm x 0,25 µm. As temperaturas do injetor e do detector foram de 250 e 310 °C, respectivamente. O volume de amostra injetado foi de 2,0 µL, com injeção automática e razão de *split* de 1:10. O fluxo de gás na



**Figura 1.** Amostragem do material particulado (MP) e da fração líquida condensada dos gases de exaustão. TIC = controlador e indicador de temperatura; FR = registrador de fluxo

coluna foi de 1,0 mL/min. A programação de aquecimento do forno partiu de 80 °C, seguido de 3 °C/min até 300 °C, permanecendo 5 min nesta temperatura. Utilizou-se hélio 99,99% de pureza como gás de arraste.

Para a identificação dos hidrocarbonetos voláteis do material particulado, utilizou-se um padrão de hidrocarbonetos parafínicos lineares na faixa do diesel contendo 9 a 30 átomos de carbono (Supelco®).

### Amostragem dos hidrocarbonetos da exaustão

Os hidrocarbonetos resultantes da combustão incompleta do diesel foram amostrados na saída do condensador em um vaso separador, conforme a Figura 1. A composição do condensado foi determinada utilizando-se micro-extração em fase sólida (SPME) no *headspace* e cromatografia gasosa com detector de massas (GC-MS, Varian - Saturn 2100).

Dois mililitros (2,0 mL) do condensado foram colocados em um frasco SPME de 15 mL (Supelco®), tampado hermeticamente. A SPME foi realizada utilizando-se uma fibra de 100 µm de polidimetilsiloxano (PDMS) (Supelco®). Para a extração, a fibra foi exposta na fase gasosa (*headspace*) da amostra (imersa em um banho termostático na temperatura de 60 °C) durante 60 min. Após a exposição, a fibra foi retraída e imediatamente introduzida no injetor do cromatógrafo para a dessorção. O período da dessorção térmica no injetor foi de 30 min.

A análise cromatográfica foi realizada utilizando-se uma coluna capilar CP SIL 8 CB Low Bleed (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm). As temperaturas do injetor e da interface coluna/detector foram de 230 e 170 °C, respectivamente. As condições de análise no GC foram: fluxo de gás na coluna igual a 1,0 mL/min, modo de injeção com pulso de pressão igual a 10 psi durante 0,25 min, temperatura do injetor igual a 230 °C, injeção em modo *splitless* e após 0,50 min com razão de *split* de 1:10. A programação de aquecimento do forno partiu de uma isoterma a 40 °C durante 4 min, com taxa de aquecimento 1 °C/min até 230 °C, somando o tempo total de 190 min de corrida. O MS foi executado em modo *scan*, com varredura de íons com massa/carga (*m/z*) de 45 a 400. Utilizou-se hélio 99,99% de pureza como gás de arraste.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

O sistema de amostragem para a quantificação do material particulado foi desenvolvido para avaliar os hidrocarbonetos condensados no material particulado e nos gases de exaustão do motor diesel. O procedimento controla a temperatura de amostragem do material particulado e condensa a fração volátil dos gases de exaustão.

O túnel de diluição com ar atmosférico, segundo a norma NBR 14489,<sup>24</sup> serve para baixar a pressão parcial dos gases e evitar a condensação de compostos voláteis no sistema. Neste trabalho, o fluxo dos gases de exaustão passa diretamente através do filtro com controle de temperatura, sem o resfriamento proporcionado pelo sistema de diluição. Desta forma, há um aumento da pressão de vapor dos hidrocarbonetos, favorecendo a condensação destes no material particulado e condensador. Este procedimento permite avaliar os hidrocarbonetos através da dessorção térmica do material particulado e da análise da fração líquida dos gases de exaustão. Adicionalmente, avaliou-se o efeito da temperatura de amostragem na quantificação do material particulado, na fração dessorvida do material particulado e na composição da fração líquida dos gases de exaustão.

A Tabela 2 apresenta a concentração de material particulado na exaustão e a fração de hidrocarbonetos voláteis condensados no material particulado em função da temperatura de amostragem. Os valores correspondem à média de 5 amostragens, e os valores entre parênteses, ao desvio padrão correspondente.

**Tabela 2.** Material particulado (MP) (mg/m<sup>3</sup>) e compostos dessorvidos do MP (mg/m<sup>3</sup>) em função da temperatura de amostragem

Temperatura do suporte (°C)	MP (mg/m <sup>3</sup> )	Compostos dessorvidos do MP (mg/m <sup>3</sup> )
300	50 (3,5)	9 (2,5)
100	69 (3,9)	47 (7,5)

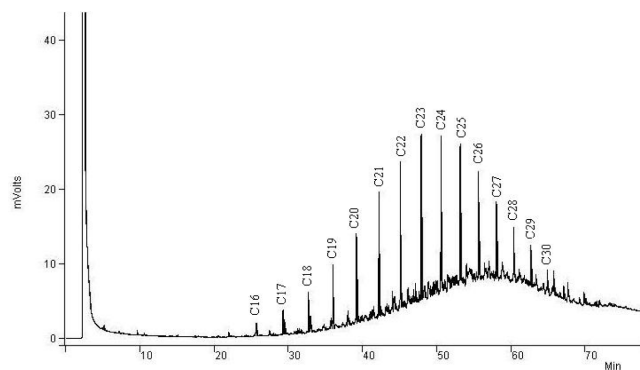
Comparando-se a massa de material particulado nas temperaturas de amostragem de 100 e 300 °C, observa-se que com baixa temperatura (100 °C) a massa de material particulado é cerca de 30% maior que a massa de material particulado amostrado a 300 °C.

Os hidrocarbonetos com baixa pressão de vapor, sulfatos, ácido sulfúrico e água começam a adsorver-se sobre o material particulado enquanto ainda estão dentro da câmara de combustão e continuam a adsorver-se conforme os componentes da exaustão são resfriados, devido ao contato com as partes frias da tubulação. Para a amostragem a 100 °C, os hidrocarbonetos de maior massa molar condensam nos núcleos carbônicos aumentando a massa de material particulado. Nesta temperatura ocorre também a condensação nas paredes frias do suporte. Com amostragem a 300 °C (próximo da temperatura da descarga do motor) a fração de hidrocarbonetos condensados no filtro, suporte e tubulação é menor.

A Figura 2 apresenta a distribuição dos hidrocarbonetos dessorvidos do material particulado, com amostragem a 100 °C.

Conforme a Figura 2, os compostos dessorvidos do material particulado do diesel caracterizam-se basicamente como hidrocarbonetos saturados de elevada massa molar, contendo de 16 a 30 átomos de carbono, indicando que a fração volátil do material particulado é formada, em grande parte, pela fração de compostos pesados que compõem o óleo diesel e o óleo lubrificante. Quanto maior a massa molar, maior é a entalpia de vaporização, dificultando a oxidação destes compostos. Com amostragem a 300 °C, a distribuição dos compostos é a mesma, porém com menor intensidade dos sinais, devido a menor fração de hidrocarbonetos condensados nos núcleos carbônicos.

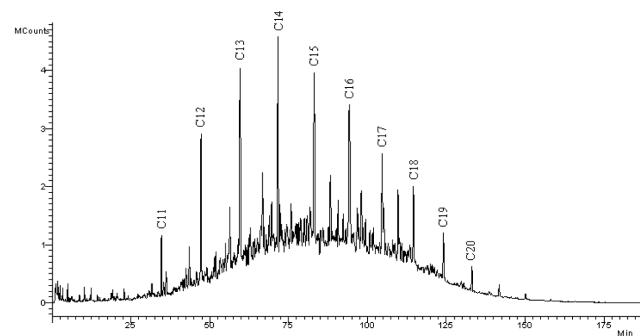
A composição da fração condensada dos gases de exaustão é



**Figura 2.** Distribuição dos hidrocarbonetos dessorvidos do material particulado com amostragem a 100 °C e identificação dos compostos com padrão de hidrocarbonetos parafínicos na faixa do diesel

influenciada pela temperatura do filtro que retém o material particulado. Com a temperatura do filtro a 300 °C (próximo da temperatura da descarga do motor), maior é a concentração de hidrocarbonetos recolhidos no condensador. Com baixa temperatura, ocorre maior condensação de hidrocarbonetos nos núcleos carbônicos do material particulado e suporte do filtro, diminuindo a concentração destes na água.

A Figura 3 apresenta o perfil cromatográfico da distribuição dos compostos presentes na fração condensada do diesel, utilizando-se o suporte a 300 °C.



**Figura 3.** Distribuição dos compostos da fração condensada dos gases de exaustão do motor diesel com amostragem a 300 °C e identificação com padrão de hidrocarbonetos parafínicos na faixa do diesel

De acordo com a Figura 3, os hidrocarbonetos voláteis dos gases de exaustão dos motores diesel caracterizam-se como compostos contendo de 11 a 20 átomos de carbono. Estes hidrocarbonetos são emitidos para a atmosfera na forma gasosa, contribuindo para a poluição fotoquímica.

## CONCLUSÕES

O procedimento de amostragem do material particulado e hidrocarbonetos voláteis da exaustão dos motores diesel, sem o resfriamento proporcionado pelo túnel de diluição, permite avaliar os hidrocarbonetos presentes na fração orgânica volátil do material particulado, bem como os hidrocarbonetos voláteis dos gases de exaustão, correlacionando-os com a qualidade do diesel e com a eficiência do processo de combustão. A utilização deste procedimento possibilita a otimização de combustíveis e motores para a redução da contaminação ambiental.

Os hidrocarbonetos oriundos da combustão do diesel são emitidos ao meio ambiente condensados no material particulado e na forma gasosa. Durante as fases de combustão e descarga, os hidrocarbonetos

de maior massa molar condensam sobre os núcleos carbônicos aumentando a massa de material particulado. A fração orgânica volátil do material particulado é composta por hidrocarbonetos na faixa de 16 a 30 átomos de carbono e os hidrocarbonetos emitidos na forma gasosa, na faixa de 11 a 20 átomos de carbono.

## AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, FAPERGS e PETROBRAS.

## REFERÊNCIAS

1. Braun, S.; Appel, L. G.; Schmas, M.; *Quim. Nova* **2003**, *27*, 472.
2. Lough, C.; Christenson, C. C.; Schauer, J. J.; Tortorelli, J.; Bean, E.; Lawson, D. R.; Clark, N. N.; Gabele, P. A.; *J. Air Wast Manage. Assoc.* **2007**, *57*, 1190.
3. Schauer, J. J.; Kleeman, M. J.; Cass, G.R.; Simoneit, B. R. T.; *Environ. Sci. Technol.* **1999**, *33*, 1578.
4. Ban-Weiss, G. A.; McLaughlin, J.P.; Harley, R. A.; Lunden, M. M.; Kirchstetter, T. W.; Kean, A. J.; Strawa, A.W.; Stevenson, E. D.; Kendall, G. R.; *Atmos. Environ.* **2008**, *42*, 220.
5. Chen, C.; Huang, C.; Jing, Q.; Wang, H.; Pan, H.; Li, L.; Zhao, J.; Dai, Y.; Huang, H.; Shipper, L.; Streets, D. G.; *Atmos. Environ.* **2007**, *41*, 5334.
6. Ntziachristos, L.; Ning, Z.; Geller, M. D.; Sheesley, R. J.; Schauer, J. J.; Sioutas, C.; *Atmos. Environ.* **2007**, *41*, 5684.
7. Harish, C. P.; Sheesley, R. J.; Fine, P. M.; Sioutas, C.; *Atmos. Environ.* **2007**, *41*, 4653.
8. Sidhu, S.; Graham, J.; Striebich, R.; *Chemosphere* **2001**, *42*, 681.
9. Subramanian, R.; Donahue, N. M.; Bernardo-Bricker, A.; Rogge, W. F.; Robinson, A. L.; *Atmos. Environ.* **2006**, *40*, 8002.
10. Gullet, B. K.; Touati, A.; Oudejans, L.; Ryan, S. P.; *Atmos. Environ.* **2006**, *40*, 4037.
11. Jones, C. C.; Chughtai, A. R.; Murugaverl, B.; Smith, D. M.; *Carbon* **2004**, *42*, 2471.
12. Wong, S. S.; Sun, N. N.; Keith, I.; Kweon, C. B.; Foster, D. E.; Schauer, J. J.; Witten, M. W.; *Arch. Toxicol.* **2003**, *77*, 638.
13. Dutcher, J. S.; Sun, J. D.; Lopez, J. A.; Wolf, I.; Wolff, R. K.; McClellan, R. O.; *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* **1984**, *45*, 491.
14. Froines, J. R.; Hinds, W. C.; Duffy, R. M.; Lafuente, E. J.; Liu, W. C.; *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* **1987**, *48*, 202.
15. McClellan, R. O.; *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* **1986**, *47*, 1.
16. Steenland, K.; Deddens, J.; Stayner, L.; *Am. Ind. Med.* **1998**, *34*, 220.
17. Tokiwa, H.; Ohnishi, O.; *Crit. Rev. Toxicol.* **1986**, *17*, 23.
18. Woskie, S. R.; Smith, T. J.; Hammond, S. K.; Schenker, M. B.; Garshick, E.; Speizer, F. E.; *Am. Ind. Med.* **1988**, *13*, 381.
19. Zaebst, D. D.; Clapp, D. E.; Blade, L. M.; Marlow, D. A.; Steenland, K.; Hornung, R. W.; Scheutzle, D.; Butler, J.; *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* **1991**, *52*, 529.
20. Guibet, J.-C.; Faure-Birchem, E.; *Fuels and Engines*, Technip: Paris, 1999, vol. 2, p. 421.
21. Heywood, J. B.; *Internal combustion engine fundamentals*, McGraw-Hill: New York, 1<sup>st</sup> ed., 1988, p. 596.
22. Neft, J. P. A.; Makkee, M.; Moulijn, J. A.; *Fuel Process. Technol.* **1996**, *47*, 1.
23. Burtcher, H.; *J. Aerosol Sci.* **2005**, *36*, 896.
24. Associação Brasileira de Normas Técnicas; NBR 14489. *Motor diesel – Análise e determinação dos gases e material particulado emitidos por motores do ciclo diesel – Ciclo de 13 pontos*, Rio de Janeiro, 2000.