

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS



UNICAMP

Instituto de Química

Departamento de Físico-Química

*HPA Adsorvido e Morfologia de
Materiais Particulados Resultantes de
Processos de Combustão.*

*Queima de Óleos Combustíveis com
Elevada Razão C/H e de GLP.*

Dissertação de Mestrado

Aluna: Cassiana de Zorzetto Cludi

Orientador: Celso Aparecido Bertran

Campinas, Novembro 2003

UNIDADE	<u>CCQ</u>
Nº CHAMADA	<u>116/unicamp</u>
V	EX
TOMBO	BC/58696
PROC.	16-227-04
C	☐
D	☐
PREÇO	12,00
DATA	23-06-04
Nº CPD	



1150058696



T/UNICAMP C627h

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP

Bib. Id. 317459

C627h

Cludi, Cassiana de Zorzetto.

HPA adsorvido e morfologia de materiais particulados resultantes de processos de combustão. Queima de óleos combustíveis com elevada razão C/H e de GLP. / Cassiana de Zorzetto Cludi. -- Campinas, SP: [s.n], 2003.

Orientador: Celso Aparecido Bertran.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. HPA. 2. Microscopia eletrônica. 3. CLAE.
4. Material particulado. I. Bertran, Celso Aparecido.
II. Universidade Estadual de Campinas. III. Título.

Dedico esta dissertação:

aos meus pais Orlando e Neusa

ao meu irmão Cezar

ao meu namorado Marcelo , com muito amor,

e ao meu vô Armando, com muita saudade.

Agradecimentos

É nessa hora que vem na nossa mente o que e quem foi importante durante esses anos. Sem dúvida, esta dissertação começou como eu, uma menina sem muitas pretensões, e terminou assim, adulta, responsável e cheia de informações. Agora paro pra pensar e vejo que tudo isso não foi alcançado sozinho. Quero poder compartilhar minha alegria e agradecer a todos, mesmo àqueles que não tenham o nome aqui impresso, por todo carinho e amizade recebidos.

Agradeço, primeiramente, ao Professor Bertran, sem dúvida além de um orientador, um amigo e um paizão, um dos principais responsáveis pelo crescimento da pessoa que me tornei. Agora sei que, mesmo apesar de tudo, tudo valeu a pena.

Ao IPT pelas amostras de cenóferas.

Ao CTPetro pelo apoio inicial e financeiro ao projeto.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

A todos os professores do Instituto de Química, que contribuíram para minha formação desde a graduação.

Aos funcionários e técnicos do IQ, em especial ao Ricardo e ao Daniel que me ensinaram muito, souberam ter paciência comigo e que contribuíram muito para a conclusão deste trabalho.

Aos meus queridos pais Orlando e Neusa, ao meu irmão Cezar, pela minha vida, pelo carinho, amor e apoio incondicional.

A toda minha família, por todo apoio que me deram durante minha vida e principalmente durante a semana da apresentação desta dissertação.

Ao meu querido namorado Marco por todos os momentos lindos que passamos e por aqueles que ainda virão e também por me apoiar em momentos tão importantes.

Ao “bando”, como diria o Bertran, minhas queridas e inseparáveis amigas, Osana, Fabiana, Lais, Larissa, Luciana, Gisele, Greice, Telma, Simone e Rita.

Aos amigos do grupo, Lauter, Virgu, Carla, Sérgio, Déborah, Hélder, Bete, Nidi e à Carlinha, pelas ajudas, ensinamentos, pela amizade e boas risadas.

E principalmente a Deus, por estar sempre aqui.

E ainda aos anjos da guarda, porque depois de tudo sei que eles olharam por mim e pela minha família.

A todos vocês: Muito obrigada por tudo!

"Houve um tempo em que se fazia ciência a partir dos 4 elementos: fogo, ar, terra e água.

Naquele tempo, não se sabia que era possível fazer qualquer coisa com apenas 2:

WONTADE e IMAGINAÇÃO."

(Autor desconhecido)

Resumo

Este trabalho reporta o estudo realizado com 2 tipos de materiais particulados gerados na combustão: *Cenosferas*, no caso de combustão de óleos com elevada razão C/H e *Fuligem* no caso de combustão de GLP e misturas de GLP/1-butanol e GLP/Metanol.

Foram determinadas a morfologia destes materiais particulados e a formação de HPA (Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos) nos processos de combustão estudados. A influência da requeima no caso das cenosferas e da adição de álcoois no caso da fuligem sobre estas propriedades, também foram avaliadas.

A ação da requeima sobre as cenosferas resultou no aumento da porosidade deste particulado e na diminuição da quantidade de HPA presentes nas cenosferas.

A adição de vapor de 1-butanol e de metanol na combustão de GLP resultou no aumento do tamanho dos aglomerados de partículas de fuligem, assim como na diminuição da quantidade de compostos aromáticos presentes neste material.

As mudanças observadas nas características da fuligem, coletada na região da chama na qual este material particulado é formado, evidenciaram a ação causada pela adição de vapores de álcool ao GLP sobre o mecanismo de formação de aromáticos e no processo de aglomeração das partículas.

Abstract

This work reports the studies performed with two kinds of particulated materials generated from combustion: cenospheres, in the case of the combustion of oils with high C/H ratio, and soot, in the case of LPG and mixtures of LPG/1-butanol and LPG/Methanol combustion.

The morphologies of these particulated materials and the formation of PAH (polycyclic aromatic hydrocarbons) in the combustion processes were determined. The influence of reburning, in the case of cenospheres, and the addition of alcohols, in the case of soot, on these properties were also evaluated.

The action of reburning on the cenospheres resulted in an increase of the porosity of this particulated material, as well as in a reduction on the quantity of PAH present in cenospheres.

The addition of both 1-butanol and methanol vapor in the combustion of LPG resulted in an increase in the size of the soot particle agglomerates as well as in a reduction in the quantity of the aromatic compounds present in this material.

The changes observed in the characteristics of the soot collected in the flame region, where this particulated material is formed, demonstrated the effect of the alcohol vapor added to the LPG on the mechanism of aromatic compound formation and on the process of particle agglomeration.

Súmula Curricular

I. Dados Pessoais

Cassiana de Zorretto Cludi

Filiação: Orlando Cludi e Neusa Maria de Zorretto Cludi

Nascimento: 15/03/1978

II. Formação Acadêmica

Mestre em Química

Área de Concentração: Físico- Química

Instituição: Instituto de Química/ Unicamp - Conclusão: Novembro/ 2003

Licenciado em Química

Instituição: Unicamp - Conclusão: Dezembro/ 2002

Bacharel em Química

Instituição: Unicamp - Conclusão: Dezembro/ 2000

III. Atividades Extracurriculares

- Auxiliar didático – Nível Graduação

Disciplina de QG 102

Instituto de Química – Unicamp - Período: Segundo Semestre/ 2000

- PED – Grupo II (Disciplina: QF- 732)

Instituição: Instituto de Química – Unicamp - Período: Primeiro semestre/ 2002

IV. Trabalhos Apresentados e Participação em Congressos Científicos Simpósios e Reuniões Nacionais

- XVIII ENEQUI - Encontro Nacional dos Estudantes de Química (17 a 22 de Janeiro/99)

Universidade Federal de Santa Catarina / Florianópolis

- VIII Congresso Interno de Iniciação Científica da Unicamp – Campinas (19 a 20 de Setembro/2000)

Trabalho: Composição e morfologia das partículas de fuligem na combustão do acetileno

- XXV Congresso Anual da SBQ – Poços de Caldas, MG (20 a 23 de Maio/ 2002)

Trabalho Apresentado: Composição e morfologia das partículas de fuligem geradas na combustão de óleos combustíveis com elevada razão C/H

- XXVI Congresso Anual da SBQ – Poços de Caldas, MG (26 a 29 de Maio/ 2003)

Trabalho: Material Particulado Emitido pela Combustão de GLP. Efeitos da Adição de Butanol

- Encontro Interno sobre Pesquisas Ambientais na Região Metropolitana de Campinas

Faculdade de Eng. Química – Unicamp/ Campinas (7 e 8 de Agosto/ 2003)

V. Trabalhos Apresentados e Participação em Congressos Científicos, Simpósios e Reuniões Internacionais

-Twenty-Ninth International Symposium on Combustion

Hokkaido University - Sapporo, Japan (July 21-26, 2002)

Trabalho apresentado: NO_x and Particulate Matter Emissions From Heavy Oil Combustion

Índice

1 – Introdução	1
Fuligem	5
Cenosferas	8
Controle de emissão de particulados	9
2 – Objetivos	12
3 – Experimental	14
3.1 – Sistema de combustão / Óleos combustíveis	15
3.2 – Sistema de combustão para o GLP	16
3.2.1 – Determinação do tempo de coleta das partículas	19
3.3 – Extração e determinação de HPA presente nos materiais particulados	20
3.3.1 – Extração de HPA de material particulado gerado na queima de óleos combustíveis	20
3.3.2 – Extração de HPA de material particulado obtido na queima de GLP	20
3.4 – Separação de HPA presentes nos extratos de material particulado	21
3.4.1 – Condições cromatográficas para o extrato de material particulado gerado na queima de óleos combustíveis	21
3.4.2 – Condições cromatográficas para o extrato de material particulado gerado na queima do GLP	22
3.5 – Determinação da morfologia das partículas por microscopia eletrônica de varredura (MEV)	22

<i>Resultados e Discussão</i>	24
4 – Cenosferas	24
4.1 – Estudo da morfologia de cenosferas por microscopia eletrônica de varredura (MEV)	26
4.2 – Determinação de HPA presente no material particulado formado na queima de óleo	35
5 – Fuligem	38
5.1 – Sistema de combustão – Construção e uso	39
5.2 – Amostragem de material particulado gerado nas chamas estudadas	42
5.3 – Estudo da morfologia de fuligem por microscopia eletrônica de varredura (MEV)	43
5.3.1 – Queima de GLP	43
5.3.2 – Mistura GLP/ 1-butanol 1,3 %	46
5.3.3 – Mistura GLP/ 1-butanol 2,9 %	49
5.3.4 – Mistura GLP/ 1-butanol 8,4 %	50
5.3.5 – Mistura GLP/ metanol 2,4 %	53
5.3.6 – Mistura GLP/ metanol 9,6 %	57
5.4 – Determinação de HPA presente no material particulado formado na queima do GLP e na mistura GLP/ vapores de Álcool	61
5.5 – HPA presentes nas amostras de extratos de material particulado	69
5.5.1 – CLAE dos extratos de fuligem gerados na queima do GLP	69

5.5.2 – CLAE dos extratos de fuligem gerados na queima da mistura GLP/ 1-butanol 1,3 %	72
5.5.3– Mistura GLP/1-butanol 2,9 %	74
5.5.4 – Mistura GLP/ metanol 2,4 %	76
5.5.5 – Mistura GLP/ metanol 9,6 %	79
 6 – <i>Conclusão</i>	 84
 7 – <i>Referência Bibliográfica</i>	 87
 8 – <i>Anexo</i>	 90

Índice de Figuras

Figura 1. Emissões relativas de poluentes por tipos de fontes – 2001 _____	3
Figura 2. Estrutura interna típica de uma partícula de fuligem _____	5
Figura 3. Estágios de formação da fuligem _____	6
Figura 4 . Sistema de combustão utilizado para gerar partículas de fuligem ____	16
Figura 5. Micrografia de uma amostra de fuligem gerada na queima do GLP, utilizada para a determinação do tempo de coleta de partículas – Aspiração de 5 minutos _____	19
Figura 6. Representação esquemática do processo de requeima _____	25
Figura 7. Micrografia eletrônica de cenosferas resultante após extração por Soxhlet com hexano por 12 horas _____	26
Figura 8. Micrografia eletrônica de MP gerado em combustão de óleos combustíveis antes de serem submetidas a extração Soxhlet _____	28
Figura 9. Micrografia de cenosferas geradas na combustão de óleos combustíveis sem estarem submetidas à extração Soxhlet _____	28
Figura 10. EDS de uma visão geral da amostra correspondente a uma região semelhante à mostrada na figura 7 _____	29
Figura 11. Partícula de Cenosfera porosa _____	30
Figura 12. EDS correspondente a área mostrada na figura 11 _____	30
Figura 13. Micrografia correspondente a uma partícula lisa e isolada _____	31
Figura 14. EDS da região mostrada na figura 13 _____	31
Figura 15. Micrografia eletrônica de material particulado gerado na queima de óleos combustíveis sob condição de requeima resultantes após a extração ____	32
Figura 16. Microscopia eletrônica de partículas coletadas em fornalha operando sob condição de Requeima resultantes após a extração _____	33
Figura 17. Cenosfera isolada coletada em fornalha operando sob condição de requeima _____	33
Figura 18. Detalhe da superfície da Cenosfera mostrada na figura 17 _____	34

Figura 19. CLAE de extratos de material particulado: (A) gerado na queima de óleo combustível e processo normal de queima e (B) material particulado gerado na queima de óleo associado a processo de Requeima	36
Figura 20. Sistema de Combustão para a combustão GLP e coleta de partículas de fuligem	40
Figura 21. Chama gerada no sistema de combustão nas condições de trabalho (C/O 1,07). As setas indicam as alturas de coletas do material particulado	41
Figura 22. Micrografia eletrônica de varredura (MEV) de fuligem gerada na combustão do GLP – Altura de coleta de partículas: 2,3 cm	43
Figura 23. MEV de fuligem gerada na queima do GLP – Altura de coleta de partículas: 2,9 cm	44
Figura 24. Micrografia eletrônica de varredura de fuligem – Altura 5,0 cm	44
Figura 25. Micrografia eletrônica de varredura – Mistura GLP/1-butanol 1,3% – Altura 2,3 cm	46
Figura 26. Micrografia eletrônica – Amostra GLP/1-butanol 1,3% – Altura de coleta de partículas: 2,9 cm	46
Figura 27. Micrografia eletrônica – Amostra GLP/1-butanol 1,3% – Altura de coleta 2,9 cm	47
Figura 28. MEV da amostra GLP/ 1-butanol 1,3% – Altura 5,0 cm	48
Figura 29. MEV de fuligem: Mistura GLP/1-butanol 2,9% - Altura de coleta de partículas: 2,3 cm	49
Figura 30. MEV de partículas coletadas a 2,9 cm – Mistura GLP/1-butanol	50
Figura 31. MEV de partículas de fuligem geradas pela queima da mistura GLP/1-Butanol 8,4 % – Altura 2,3 cm	51
Figura 32. MEV de material particulado coletado na mistura GLP/ 1-butanol 8,4% – Altura 2,3 cm	51
Figura 33. MEV da mistura GLP/1-butanol 8,7 % – Altura de coleta de partículas 5,0 cm	52
Figura 34. Micrografia de partículas coletadas a 2,3 cm de altura – Mistura GLP/ Metanol 2,4%	54

Figura 35. Micrografia de partículas da amostra GLP/Metanol 2,4 % - Altura de coleta 2,9 cm _____	55
Figura 36. Micrografia de partículas da amostra GLP/Metanol 2,4 % - Altura de coleta 2,9 cm _____	55
Figura 37. Micrografia da amostra GLP/Metanol 2,4 % - Altura 5,0 cm _____	56
Figura 38. MEV de fuligem da mistura GLP/Metanol 9,6 % – Altura de coleta de partículas 2,3 cm _____	58
Figura 39. MEV de fuligem da mistura GLP/Metanol 9,6 % – Altura de coleta de partículas 2,3 cm _____	58
Figura 40. MEV de fuligem da mistura GLP/Metanol 9,6 % – Altura de coleta de partículas 2,9 cm _____	59
Figura 41. MEV de fuligem da mistura GLP/ Metanol 9,6 % – Altura de coleta de partículas 2,9 cm _____	59
Figura 42. MEV de uma partícula observada na mistura GLP/ Metanol 9,6 % - Altura 2,9 cm _____	60
Figura 43. CLAE da mistura GLP/ 1-butanol 8,4 % - Altura de coleta das partículas 2,3 cm – Atenuação no detector UV-Vis: 64 _____	62
Figura 44. CLAE da mistura GLP/ 1-butanol 8,4 % - Altura de coleta das partículas 2,9 cm – Atenuação no detector UV-Vis: 64 _____	63
Figura 45. CLAE do extrato de material particulado gerado na queima do GLP, altura de coleta 2,9 cm – Atenuação do detector: 2 _____	64
Figura 46. CLAE do extrato de material particulado gerado na queima do GLP, altura de coleta 2,3 cm – Atenuação do detector: 2 _____	64
Figura 47. CLAE do padrão de HPA Dibenzo -antraceno – Atenuação do detector: 2 _____	65
Figura 48. Espectro de UV-Vis de extratos de amostras recém preparadas. GLP: amostras de extrato de material particulado gerado na queima do GLP; BUT: amostras onde foi adicionado 1-butanol na mistura de queima. Os números representam as alturas, em relação ao queimador, para a coleta das partículas_	66
Figura 49. Cromatograma da mistura de padrões da coluna _____	67

- Figura 50.** Cromatograma da amostra obtida da queima do GLP, altura 2,3 cm – Fase móvel Gradiente acetonitrila: água, na composição inicial de 50:50, aos 25 minutos passa a ter composição 100 % em acetonitrila _____ 69
- Figura 51.** Cromatograma do extrato da amostra obtida da queima do GLP, altura de coleta de partículas: 2,9 cm – Fase móvel gradiente acetonitrila: água _____ 70
- Figura 52.** Cromatograma do extrato da amostra obtida da queima do GLP, altura 5,0 cm – Fase móvel gradiente acetonitrila: água _____ 70
- Figura 53.** Cromatograma do extrato das partículas geradas na mistura GLP/ 1-butanol a 1,3 % - Altura de coleta 2,3 cm – Fase móvel: gradiente de Acetonitrila: Água _____ 72
- Figura 54.** Cromatograma da mistura GLP/ 1-butanol 1,3 % - Altura 2,9 cm ____ 72
- Figura 55.** Cromatograma do extrato de material particulado gerado na queima da mistura GLP/ 1-butanol 1,3 % - Altura de coleta 5,0 cm _____ 73
- Figura 56.** CLAE do extrato da amostra GLP/ 1-butanol 2,9 % - Altura de coleta 2,3 cm _____ 75
- Figura 57.** Cromatograma do extrato da mistura GLP/ 1-butanol 2,9 % _____ 75
- Figura 58.** Cromatograma da mistura GLP/ 1-butanol 2,9 % - Altura 5,0 cm ____ 76
- Figura 59.** CLAE da amostra GLP/ Metanol 2,4 % - Altura de coleta 2,3 cm ____ 77
- Figura 60.** Cromatograma da mistura GLP/ metanol 2,4 % _____ 78
- Figura 61.** Cromatograma da mistura GLP/ metanol 2,4 % _____ 78
- Figura 62.** CLAE da mistura GLP/ metanol 9,6 % - Altura de coleta 2,3 cm ____ 79
- Figura 63.** CLAE da mistura GLP/ metanol 9,6 % - Altura de coleta 2,9 cm ____ 80
- Figura 64.** CLAE da mistura GLP/ metanol 9,6 % - Altura de coleta 5,0 cm ____ 80
- Figura 65.** Cromatograma obtido da amostra de óleo (coluna de GPC) _____ 95
- Figura 66.** Espectro de UV- Vis das frações A, B + C, D e F – indicadas no cromatograma da figura 65 _____ 96
- Figura 67.** Espectro de UV- Vis da fração E _____ 97
- Figura 68.** Espectro de Infravermelho-Fração E – Am. de óleo combustível ____ 98

Índice de Tabelas

Tabela 1: Análise Elementar do óleo combustível utilizado _____	15
Tabela 2: Concentração do vapor do álcool na mistura GLP/ vapor de álcool ____	18
Tabela 3: Composição da fase móvel utilizada na determinação de HPA _____	22
Tabela 4: Razão C/O para as diferentes misturas _____	82
Tabela 5: Estrutura e dados de padrões de HPA utilizados em CLAE _____	91

Lista de Abreviaturas, Siglas e Símbolos

Å: Ângström, unidade equivalente a 10^{-10} metros

b.s.: base seca

°C: graus Celsius

CLAE: Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

CG: Cromatografia a Gás

cm: centímetro (10^{-2} metros)

CONAMA: Conselho Nacional de Meio Ambiente

Cz: Teor de cinza

EDS (do inglês): Energy Dispersive X-ray Spectra

GLP: Gás liquefeito do petróleo

GPC (do inglês): Gel Permeation Chromatography

h : hora

HACA (do inglês): Hydrocarbon Abstraction / Carbon Addition

HPA: Hidrocarboneto Policíclico Aromático

IBAMA: Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis

IPT: Instituto de Pesquisa Tecnológica

IV: Infravermelho

kg: quilograma (10^3 quilos)

kgf: quilograma força

L: litro

m³: metro cúbico

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

mg: miligramas (10^{-3} gramas)

min: minutos

mL: mililitros (10^{-3} litros)

mm: milímetros (10^{-3} metros)

Nm³: normal metro cúbico

nm: nanômetro (10^{-9} metros)

RMSP: Região Metropolitana de São Paulo

T_r: Tempo de Retenção

Uv-Vis: Ultra Violeta na Região do Visível

Vol.: Volume

γ : razão entre C/O de trabalho e C/O estequiométrico

% M.M.: Porcentagem Massa/ Massa

μ g: micrograma (10^{-6} gramas)

μ L: microlitro (10^{-6} litros)

μ m: micrometro (10^{-6} metros)

CAPÍTULO 1

1 - Introdução

A combustão é, sem exagero, a mais importante reação química para a raça humana. A existência dos humanos depende muito da combustão como fonte de energia ⁽¹⁻²⁾.

A partir da preposição da teoria do flogístico descrita por *Becher* e *Stahl*, que definia combustão como sendo o fluxo de uma substância sem massa chamada flogístico e da teoria de Lavoisier (1789), na qual a reação de combustão era descrita como uma forma de oxidação, as pesquisas em combustão sofreram em grande avanço ⁽²⁾.

A definição mais moderna de combustão descreve-a como sendo uma reação química rápida acompanhada de emissão de luz e liberação de calor ⁽²⁾.

Os termos combustão, chama e explosão tornaram-se parte de nossa linguagem do cotidiano ⁽³⁾. Na década de 90, cerca de 91 % da energia utilizada no mundo era obtida em processos de combustão. No ano 2000 estimava-se que esse percentual decrescesse apenas em 10 %. Os processos de combustão, além de serem essenciais para a geração de energia na indústria, também são fundamentais para o transporte e a metalurgia. Contudo, as reações de

combustão são as principais fontes de emissão de poluentes como CO, NO_x, SO_x, compostos orgânicos voláteis e material particulado ⁽²⁻⁶⁾.

Entre os poluentes gerados em processos de combustão, os materiais particulados afetam a formação de nuvens e as propriedades ópticas da atmosfera, além de serem prejudiciais a saúde. Devido a estreita relação entre a quantidade de poluentes emitidos na atmosfera com problemas ambientais e de saúde, agências ambientais têm fixado padrões cada vez mais rígidos de controle de emissão de poluentes atmosféricos ⁽⁷⁻¹⁰⁾.

O estado de São Paulo mantém, desde a década de 70, através da ação da CETESB, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo, redes de monitoramento da qualidade do ar, que têm permitido a medição dos poluentes atmosféricos em escala local e regional. A medição sistemática da qualidade do ar, tem sido restrita a um grupo de poluentes, definidos em função de sua importância e dos recursos disponíveis para seu acompanhamento. Os poluentes que servem como indicadores da qualidade do ar, adotados universalmente e que foram escolhidos em razão da frequência de ocorrência e de seus efeitos adversos são: material particulado (MP), dióxido de enxofre (SO₂), monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos (Hc) e óxidos de nitrogênio (NO_x) ⁽¹¹⁾.

Uma estimativa da emissão de poluentes por tipo de fonte na região metropolitana de São Paulo (RMSP), é mostrada na figura 1.

Os dados relatados na figura 1 mostram que os veículos automotores são as principais fontes de emissão do monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos totais (HC) e óxidos de nitrogênio (NO_x). Para os óxidos de enxofre (SO_x), as indústrias e os veículos representam fontes importantes e para as partículas inaláveis (MP₁₀), o fator ressuspensão de partículas do solo é significativo.

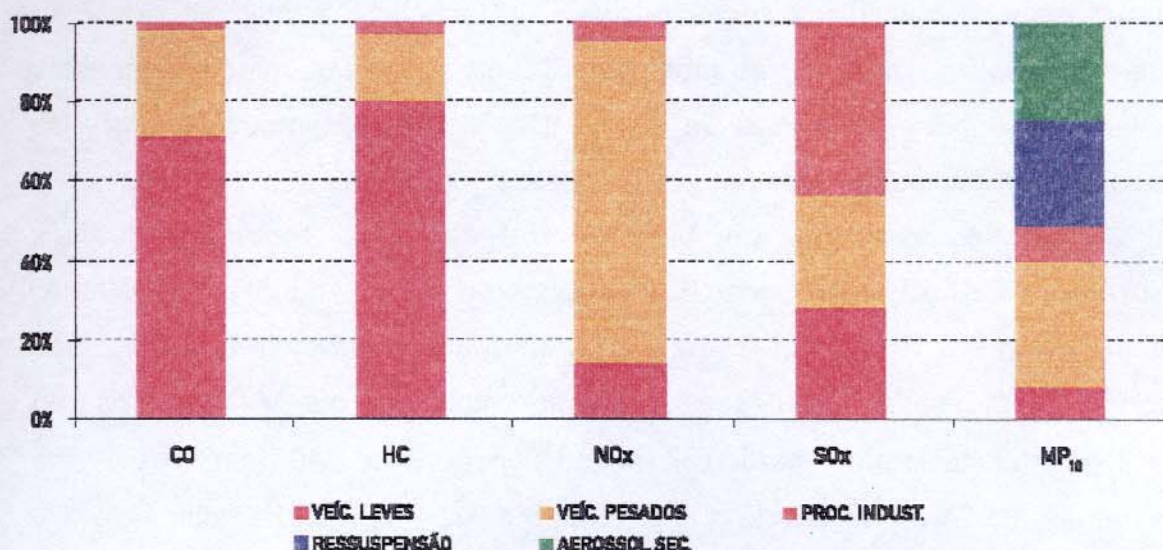


Figura 1. Emissões relativas de poluentes por tipos de fontes – 2001 ⁽¹¹⁾

O grupo de poluentes denominado “material particulado” é formado por poeiras e todo tipo de material sólido e líquido que se mantém suspenso na atmosfera por causa de seu tamanho pequeno. Esses poluentes resultam, principalmente, da queima incompleta de combustíveis e de seus aditivos, de processos industriais e do desgaste de pneus e freios. Em geral são provenientes da fumaça emitida pelos veículos movidos a óleo diesel; da fumaça expelida pelas chaminés das indústrias ou pelas queimadas; da poeira depositada nas ruas e dos resíduos de processos industriais que utilizam materiais granulados.

Entre as partículas inaláveis, as de maior tamanho (com diâmetro até 10 μm) ficam retidas na parte superior do sistema respiratório, enquanto que as menores, com tamanho inferior a 2,5 μm , podem atingir os alvéolos pulmonares ^(4,12-17). Entre os sintomas relacionados com a inalação de material particulado estão as alergias, a asma e a bronquite crônica e também a irritação nos olhos e garganta, reduzindo a resistência as infecções ⁽¹¹⁾.

O material particulado serve de meio de transporte, através de adsorção sobre sua superfície, para outras substâncias, como hidrocarbonetos e compostos metálicos, originados da queima de alguns tipos de óleos combustíveis, que se agregam às partículas geradas na queima desses combustíveis.

O Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA) e o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) estabeleceram em 1990, padrões nacionais de qualidade do ar e os respectivos métodos de referências. Esta regulamentação estabelece que a medida padrão para a quantidade total de partículas em suspensão é de $240 \mu\text{g}/\text{m}^3$, para uma amostragem de 24 horas, sendo que para, partículas inaláveis, o índice é de $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Esses índices podem ser considerados como níveis máximos toleráveis de concentração de poluentes atmosféricos, medidos anualmente ⁽¹¹⁾.

Um dos possíveis causadores dos efeitos prejudiciais à saúde relacionados ao material particulado emitido na atmosfera, são os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), formados durante a pirólise ou a combustão incompleta de materiais contendo carbono e hidrogênio⁽¹²⁻¹³⁾. Entre esses HPA, benzo(a)antraceno, benzo(a)pireno e benzo(b)fluoranteno, possuem reconhecidamente caráter carcinogênico ⁽¹⁸⁾.

O controle da quantidade e a caracterização dos HPA são de grande importância no âmbito do controle dos efeitos da poluição atmosférica sendo que sua formação é dependente de fatores, tais como o tipo de combustível e das condições de queima ⁽¹⁹⁾.

O material particulado resultante dos processos de combustão, bem como a natureza das substâncias adsorvidas na sua superfície são muito dependentes do tipo do combustível queimado ⁽²⁰⁾.

Este trabalho se aterá ao estudo de dois tipos de material particulado, gerados na combustão de dois tipos de combustíveis.

As *Cenoferas*, que são formadas na queima de combustível líquido com elevada razão C/H (óleos combustíveis) e a *Fuligem*, gerada na combustão incompleta (chamas ricas) de combustíveis gasosos ⁽²²⁻²³⁾.

Os HPA são moléculas precursoras no processo de formação da fuligem, e podem ser adsorvidos na superfície destes dois tipos de materiais particulados.

Devido à relação desses dois tipos de materiais emitidos na atmosfera com problemas ambientais, faz-se necessário um estudo mais detalhado, tanto dos mecanismos de sua formação, como de algumas das características de suas partículas.

Fuligem

A fuligem é produzida na combustão, em fase gasosa, e é tipicamente formada por partículas esféricas com diâmetros médios de 10 a 50 nm. Essas unidades esféricas são formadas por estruturas hexagonais (figura 2) que possuem uma razão C/H entre 8:1 a 12:1 ⁽²⁴⁾. As principais fontes de emissão de fuligem são os motores de explosão a gasolina e óleo diesel e as caldeiras e fornalhas industriais que utilizam óleos constituídos de hidrocarbonetos de alta massa molar.

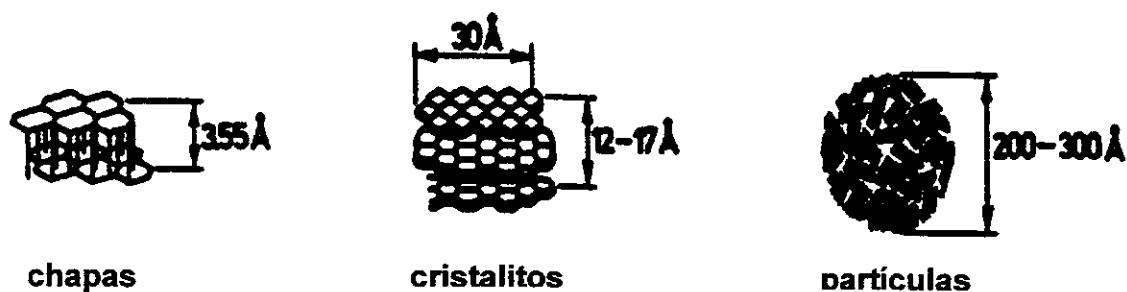


Figura 2. Estrutura interna típica de uma partícula de fuligem ⁽²⁾

A formação da fuligem passa inicialmente por um primeiro estágio de nucleação, onde os HPA (sistema molecular) se transformam num sistema particulado, estes, a seguir, passam por uma fase de crescimento e finalmente por

um processo de agregação. A formação e crescimento da fuligem podem ser representados genericamente pelo esquema mostrado na figura 3 ⁽²⁵⁾.

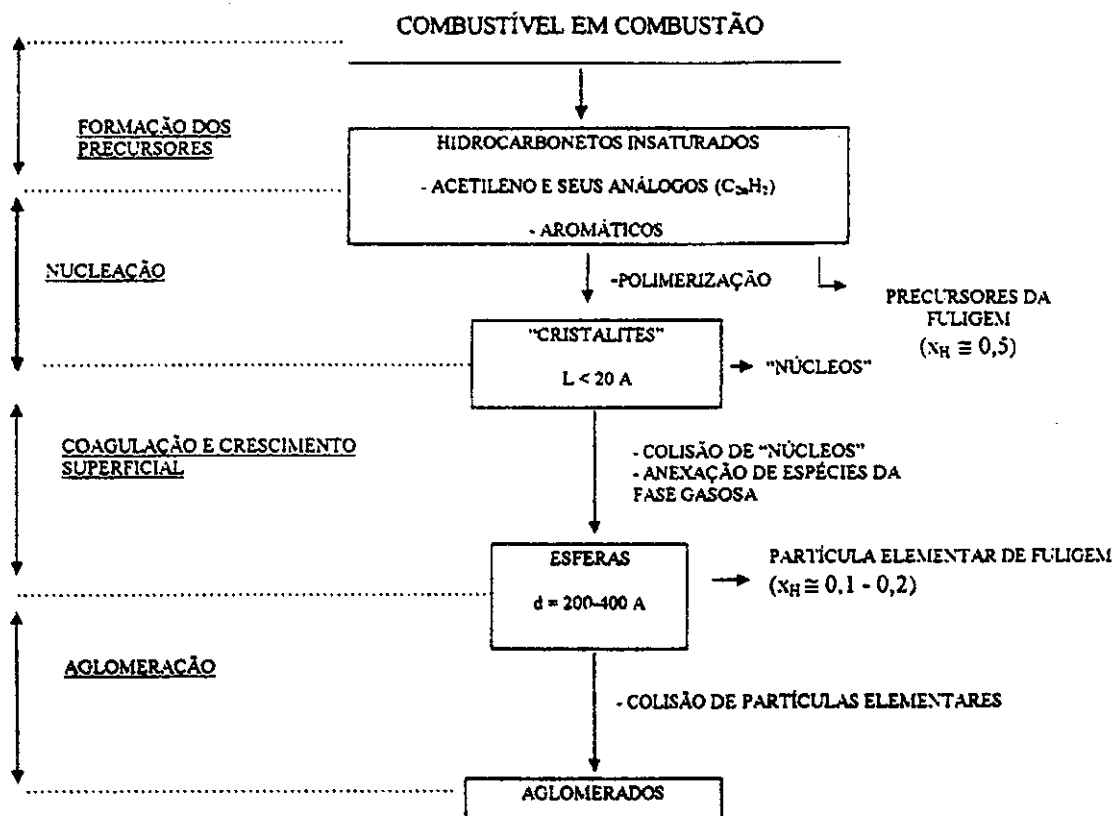


Figura 3. Estágios de formação da fuligem

d: diâmetro de partículas

L: comprimento de agregados/ cristalitos

X_H : fração molar de H

Como é mostrado pela figura 3, o processo se inicia com a adição de sucessivas espécies radiculares C_2 , C_3 ou pequenas unidades como acetileno, em espécies aromáticas de cadeia pequena como o benzeno, sendo que o modo de crescimento dessa cadeia pode depender do tipo de combustível queimado.

Frenklach e Hai ⁽²⁷⁾ propuseram um mecanismo de formação de fuligem que inclui a pirólise e oxidação de espécies C_1 e C_2 , formação de espécies lineares de hidrocarbonetos até C_6 , formação de benzeno até pireno e ainda os caminhos de oxidação de espécies aromáticas. A complexidade deste mecanismo pode ser avaliada pelo número de espécies envolvidas, 99 e pelo número de reações elementares, 531. Neste mecanismo, os processos de crescimento e coagulação da fuligem são extremamente sensíveis à concentração das espécies acetileno e pireno.

O início da formação da fuligem depende do tipo de combustível queimado. Combustíveis alifáticos sofrem uma série de reações radicalares até formarem o primeiro anel aromático, geralmente benzeno. O crescimento e formação dos radicais iniciais segue o mecanismo HACA (Abstração de hidrogênio / Adição de carbono) e a adição dos radicais para a formação do anel aromático ocorre segundo uma reação Diels - Alder ⁽²⁶⁻³⁰⁾.

Espécies C_4H_x , são intermediários na formação de HPA, e a formação da fuligem pode ser descrita resumidamente pelo esquema ⁽²⁹⁾.



Espécies Acetilênicas

Acetileno, C_2H_2
Metilacetileno, C_3H_4
Diacetileno, C_4H_2
Vinilacetileno, C_4H_4

Produtos Aromáticos

Benzeno, C_6H_6
Tolueno, $C_6H_5C_2H$
Fenilacetileno, $C_6H_5C_2H$
Estireno, $C_6H_5C_2H_3$

Cenosferas

O segundo tipo de material particulado relacionado com a poluição atmosférica, e emitido por processo de combustão, são as cenosferas.

Cenosferas são geradas pela queima de óleos combustíveis com elevada razão C/H e se apresentam como partículas formadas fundamentalmente por carbono coqueificado e por resíduos inorgânicos como sílica, alumina, etc. e que podem conter HPA adsorvidos em sua superfície.

A formação das cenosferas se inicia com a nebulização do combustível no queimador, que origina inúmeras gotas. Essas gotas ao atravessarem as regiões da chama com temperaturas crescentes são aquecidas e evaporadas. À volta dessas gotículas nebulizadas forma-se uma mistura ar/gases de combustão/vapor do líquido. Em uma dada temperatura e concentração da mistura, dá-se a ignição da mistura gasosa, resultando em uma chama em torno da gotícula de óleo, que passará a fornecer energia para que a gota continue evaporando ⁽²⁵⁾.

Durante a evaporação, algumas moléculas no estado vapor encontram condições propícias (alta temperatura e deficiência de O₂) para sofrerem craqueamento e polimerizações simultâneas, o que dá origem a partículas de fuligem. Tais partículas, de diâmetro inferior a 20 Å, tendem a acompanhar as linhas de corrente no interior da câmara de combustão, sofrendo simultaneamente, processos de oxidação, coagulação e crescimento superficial até serem emitidas, via gases de combustão, individualmente (esferóides de diâmetro inferior a 1µm), ou agregadas às partículas de coque que constituem as cenosferas. As cenosferas possuem forma de partículas esféricas ocas, em cujas cavidades podem estar alojados fuligem ou compostos inorgânicos e mesmo HPA adsorvidos ⁽²⁵⁾.

Os inorgânicos (compostos contendo S, N, V, Ni, Fe e, em casos de combustível nacional, também Si e Al) devem estar presentes, provavelmente, na

superfície da cenosfera e podem apresentar atividade catalítica nas reações heterogêneas de oxidação do coque. Este modelo de oxidação das cenosferas tem sido a base para o desenvolvimento de aditivos usados na redução de formação de material particulado, nos quais inorgânicos artificialmente ligados ao combustível na forma de compostos voláteis, evaporam durante a combustão e migram para a superfície da gota, na formação da cenosfera, ficando alojados na superfície, sob a forma de óxidos ⁽²⁵⁾.

Controle de emissão de particulados

Devido a estreita relação entre HPA, fuligem e material particulado e suas possíveis ligações aos problemas de poluição atmosférica e de saúde, o controle da quantidade de material particulado emitido tornou-se um objeto de estudo importante. Alguns trabalhos nesta área mostram a influência, na formação de material particulado causada pela adição de outros combustíveis na chama ⁽³¹⁾.

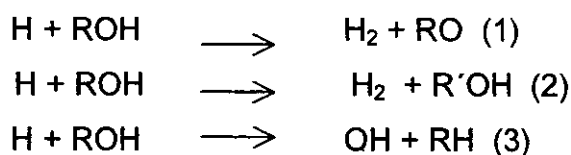
Como resultado destes estudos tem sido verificado que a adição de álcoois ou alguns compostos contendo enxofre diminuem a concentração de fuligem formada na pirólise de alguns combustíveis. Mecanismos para esta redução têm sido propostos como os de Randolph e Law, que consideram que a adição de álcool causa a diluição do combustível resultando na redução da quantidade de material particulado formado na combustão e não evidenciando um efeito químico no mecanismo de combustão. Porém, dados de fluorescência de HPA em chama de eteno com adição de metanol, indicam uma drástica redução na sua concentração, evidenciando o efeito químico da adição do álcool no mecanismo de formação do HPA ⁽³²⁾.

Uma hipótese para a ação observada para o metanol é a competição das reações de oxidação causadas pelo grupo hidroxila com as reações de formação de HPA. A investigação deste efeito com outros álcoois indica que alguns aditivos, como o etanol, não possuem efeito tão acentuado, o que poderia ser relacionado

ao fato de que a pirólise do metanol resulta em radicais OH, enquanto que a do etanol resulta em apenas eteno e água. A adição de 25 % de metanol as chamas de eteno, reduzem a concentração de fuligem em cerca de 60 % ⁽³²⁾.

O processo de crescimento da fuligem é portanto o processo de controle da emissão deste tipo de partícula, está intimamente ligado a reações de oxidação. A quantidade de fumaça que será liberada por uma chama é dependente da velocidade da reação de oxidação da fuligem ⁽³³⁾. Em seu trabalho, Fenimore e Jones ⁽³³⁾ mostraram que concentração de radicais OH é o fator determinante para a velocidade da reação de oxidação da fuligem ⁽³⁴⁾.

A ação dos radicais OH na oxidação de fuligem pode ser representada pelo mecanimos sugerido por Frenklach ⁽³²⁾, onde a reação de remoção de átomos de hidrogênio tem um papel fundamental.



A geração de radicais OH pela adição de compostos hidroxilados, principalmente álcoois nas chamas, descrita pela equação 3, resulta na ação destes radicais sobre as moléculas de HPA oxidando-os e diminuindo a quantidade desses hidrocarbonetos presentes no material particulado.

A diminuição de emissão de material particulado gerado na combustão de óleos tem sido obtida a partir da adição de compostos ou formulações, denominadas “aditivos metálicos”, durante a queima. Os resultados sugerem que os aditivos metálicos não modificam o processo de formação das cenosferas e sim a reatividade deste material. Os aditivos metálicos tendem a diminuir a temperatura de ignição da gota de óleo e exercem um efeito catalítico sobre o mecanismo de oxidação das cenosferas, tornando esta reação mais efetiva ⁽³⁵⁻³⁷⁾.

Apesar de não estar diretamente associado à formação de HPA, é razoável incluir neste estudo, entre os métodos utilizados para a diminuição do impacto ambiental causado pela combustão, o processo denominado requeima. A requeima têm sido estudada com a função de diminuir a emissão de NOx em

sistemas de combustão industrial alimentados com óleo combustível. Neste processo, parte da energia produzida pela combustão de óleos é substituída pela injeção de um combustível, geralmente gás natural, após a zona de queima da fornalha ou caldeira (logo após a queima de óleo), criando-se assim uma região rica em combustível chamada de zona de requeima. Nesta região, radicais CHx produzidos reagem com NOx, formando outras espécies nitrogenadas, que são oxidadas com o excesso de ar presente em regiões fora da zona de queima evitando assim, a emissão descontrolada de óxidos de nitrogênio na atmosfera ⁽³⁸⁻³⁹⁾.

Como consequência da formação da zona rica em combustível, é razoável considerar que nesta região ocorra a formação de material particulado, resultando no aumento da emissão deste tipo de poluente. Este fato, freqüentemente observado quando se aplica a técnica de requeima, e que pode estar associado à formação de HPA, não foi estudado até o momento e tornando-se um dos objetivos deste trabalho.

CAPÍTULO 2

2 – Objetivos

Com a finalidade de aumentar o entendimento dos processos de formação de HPA e de emissão de material particulado na atmosfera, responsáveis por diversos problemas ambientais e de saúde, este trabalho de Mestrado foi desenvolvido tendo por objetivo principal o estudo dos mecanismos de formação de HPA e de formação de material particulado durante os processos de combustão.

Desta forma, foram estudados dois tipos de combustão e os seus respectivos materiais particulados formados: as *Cenosferas*, material particulado formado na combustão de óleos com elevada razão C/H e a *Fuligem*, material particulado formado na combustão gasosa

Além dos estudos relativos à formação destes materiais particulados associados à presença de HPA, foram desenvolvidos estudos do efeito causado na formação destes particulados e do HPA a eles associados por métodos utilizados para remediar o impacto ambiental causado pela combustão, *requeima*, no caso das cenosferas e adição de combustíveis oxigenados, no caso de fuligem.

Para atingir estes objetivos, o trabalho foi organizado em etapas que podem ser resumidas por:

- Construção de um sistema de combustão para a produção de fuligem, em chamas pré-misturadas de GLP e de GLP/ vapores de álcoois, assim como a construção de um sistema para a coleta deste material em quantidade suficiente e na forma de amostras adequadas para as diversas caracterizações, as quais o material particulado seria submetido.

- Estudo da ação da adição de vapor de 1-butanol e de metanol ao GLP, na quantidade de HPA formado, morfologia e quantidade de material particulado emitido pela combustão destas misturas gasosas.

- Caracterização dos HPA presentes nos diversos materiais particulados estudados.

- Estudos do efeito do processo de requeima sobre a morfologia das cenosferas e outros particulados e sobre a quantidade de HPA a ele associado em processos de combustão de óleos com elevada razão C/H.

CAPÍTULO 3

3 – *Experimental*

Como exposto nos capítulos anteriores, neste trabalho foram estudados os materiais particulados emitidos em processos de combustão, sob dois aspectos: a morfologia e a composição química, principalmente a quantidade de HPA presente. Este estudo foi feito com dois tipos de material particulado: o primeiro material particulado estudado foi gerado em sistemas normais de queima associados ou não a processos de requeima de óleos combustíveis com elevada razão C/H, o segundo, chamado de fuligem, foi gerado em um sistema especialmente construído para o estudo da formação de particulados em processos de combustão de GLP ao qual foi adicionado, ou não, 1-butanol ou metanol, na forma de vapor. A adição de 1-butanol ou metanol teve por finalidade estudar o efeito desta adição na diminuição da emissão de material particulado, e por consequência, de HPA.

A metodologia analítica empregada para a investigação da morfologia foi a microscopia eletrônica de varredura (MEV) e para a determinação dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) presentes no particulado, a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e a espectroscopia de UV-Vis. Além destas técnicas, a espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (IV-TF) foi usada como técnica complementar.

3.1 – Sistema de combustão / Óleos combustíveis

As amostras de material particulado geradas na combustão de óleos combustíveis foram obtidas pela queima de óleos em caldeiras industriais e fornecidas pelo IPT (Instituto de Pesquisa Tecnológica/ SP).

O óleo combustível foi caracterizado por análise elementar e apresentou a composição indicada na tabela 1.

Tabela 1 . Análise Elementar do óleo combustível utilizado

Elemento	% Massa
C	89,9
N	1,1
C _z	0,1
H	8,5
S	1,0

C_z: Teor de cinza

Quanto ao modo de queima de óleo, também foram estabelecidos alguns valores importantes para o funcionamento correto dos sistemas industriais nos quais ele foi queimado, assim como, foram determinados os valores de emissão de alguns poluentes como NO_x, SO₃/H₂SO₄ e material particulado:

- $m_{\text{óleo}} = 97,6 \text{ kg/h}$
- Temperatura de pré-aquecimento do óleo = 140 °C
- Relação mássica vapor de nebulização/ óleo = 0,15
- Pressão do vapor de nebulização = 10 kgf/cm²
- Temperatura do vapor de nebulização = 179 °C
- Teor de O₂ dos gases de combustão = 5 % vol.b.s.
- Umidade do ar = 0,01 kg água/ kg ar seco
- Temperatura de pré-aquecimento do ar = 290 °C

- Temperatura dos gases na saída da fornalha = 1000 °C (local de coleta dos material particulado)
 - Concentração de NO_x dos gases- c.a. 500 ppm vol.b.s. (95 % NO e 5 % NO_2)
 - Concentração de SO_3 / H_2SO_4 dos gases= 60 ppm vol.b.s.
 - Concentração de material particulado dos gases= 150 mg/ Nm^3
- b.s.: base seca

Todas as amostras foram obtidas da queima do mesmo óleo combustível.

3.2 – Sistema de combustão para o GLP

Para o estudo da formação das partículas de fuligem geradas na combustão de GLP e da ação da adição de metanol e 1-butanol misturados, como vapor ao GLP, fez-se necessário a construção de um sistema de combustão. Este sistema permitiu estudar a formação de partículas de fuligem geradas em chamas pré-misturadas de misturas gasosas, com composição conhecida e sob condições controladas de coleta deste material particulado.

A figura 4 mostra o diagrama do sistema de combustão:

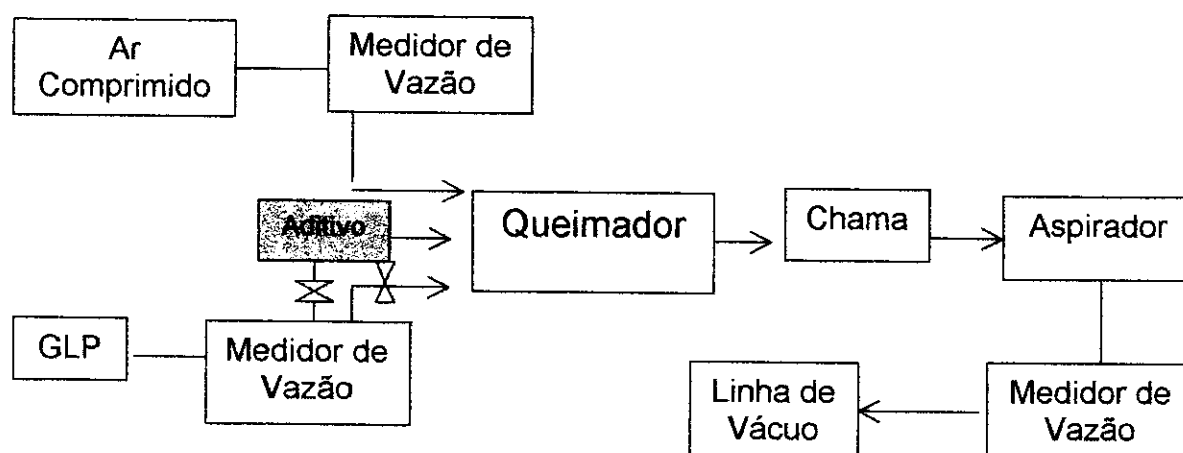


Figura 4 . Sistema de combustão utilizado para gerar partículas de fuligem

O funcionamento do sistema pode ser descrito resumidamente por: Uma chama estável, laminar e pré-misturada é produzida no queimador. Para o controle da chama e da coleta das partículas, o sistema dispõe de três medidores de vazão, dois deles controlam as vazões dos gases de queima e o terceiro controla a vazão de aspiração das partículas e dos gases da chama pelo aspirador. Nos experimentos que são reportados neste trabalho, a vazão de gases usada para a obtenção do material particulado foi fixada em:

- Vazão de GLP ou da mistura GLP/ vapor de álcool: 85 L/h
- Vazão de ar comprimido: 680 L/h
- Vazão dos gases aspirados na chama: 30 L/h

Estes volumes representam uma razão C/O igual a 1,07 para a queima de GLP, que corresponde a uma chama rica em relação a estequiometria da reação do butano (principal constituinte do GLP) para queima completa, que é de 0,305. Têm-se assim $\gamma = 3,50$ (razão entre C/O de trabalho e C/O estequiométrico). Para todos os cálculos considerou-se a composição do GLP como 60 % em butano e 40 % de propano.

Para o estudo da ação da adição de combustíveis oxigenados à chama na formação das partículas, uma câmara metálica contendo um dos álcoois estudados foi conectada ao sistema, entre o fluxômetro de vazão de GLP e o queimador. A variação de temperatura desta câmara permitiu variar a concentração do vapor do álcool misturado ao GLP.

Para determinação da concentração do vapor de álcool na mistura GLP/álcool, a mistura passou por um *trap* à temperatura reduzida, em um experimento prévio aos experimentos de combustão. As composições das misturas, bem como a temperatura da câmara correspondente, estão mostrados na tabela 2.

Tabela 2. Concentração do vapor do álcool na mistura GLP/ vapor de álcool

Aditivo	% Massa	Temperatura da Câmara (°C)
Metanol	2,4	Ambiente
Metanol	9,6	30
Butanol	1,3	Ambiente
Butanol	2,9	50
Butanol	8,4	62

O material particulado foi coletado através da aspiração controlada dos gases da chama. O conjunto aspirador acoplado ao respectivo medidor de fluxo, permitiu realizar a aspiração com coleta de uma vazão reduzida dos gases da chama de apenas 30 L/h, de maneira a minimizar a perturbação da chama. Este aspirador permitiu coletar partículas tanto sobre papel de filtro de fibra de vidro quanto por impacto direto em um porta amostra de microscopia eletrônica. As partículas foram coletadas numa abertura bastante pequena no centro da parte frontal do aspirador, permitindo delimitar a região exata de coleta de partículas. O aspirador foi montado sobre um sistema móvel que permitiu coletar partículas, a diferentes alturas da chama, a partir da boca do queimador.

Foram fixadas três alturas de coleta de fuligem: 2,3 cm da boca do queimador, correspondendo a uma região de chama azul, independente da composição da chama e por ser possivelmente zona de formação das partículas; a 2,9 cm, região ligeiramente amarelada mostrando a presença de material particulado, e por fim a 5,0 cm, que corresponde à região amarela intensa correspondendo a aglomeração da fuligem e na qual ela já deve ter sofrido todos os processos de oxidação que competem com a sua formação. Uma foto do sistema de combustão montado é mostrada na parte de “*Resultados*” deste trabalho.

3.2.1 – Determinação do tempo de coleta das partículas

Inicialmente foi necessário estabelecer o tempo e a forma de coleta de partículas em função da caracterização pretendida: microscopia eletrônica para os estudos de morfologia ou extração com hexano para a determinação de HPA por CLAE. Para o material particulado submetido à extração, que tem por finalidade a determinação de HPA por CLAE, o tempo de 1 hora de aspiração das partículas sobre o papel de fibra de vidro, foi determinado, após várias medidas, como tempo suficiente para cobrir toda a superfície do papel de filtro de fibra de vidro com o material particulado.

Para a coleta das partículas sobre o porta amostra do microscópio eletrônico de varredura, o tempo de aspiração foi de 5 minutos. Este tempo foi determinado coletando-se amostras em diferentes tempos de aspiração e verificando-se a superfície do porta amostra do microscópio eletrônico. Como pode ser observado na figura 5, no tempo de 5 minutos, a superfície do porta amostra não está totalmente coberta, permitindo observar as partículas isoladas possibilitando acompanhar adequadamente o crescimento e a morfologia do material particulado em função da altura de coleta das partículas.

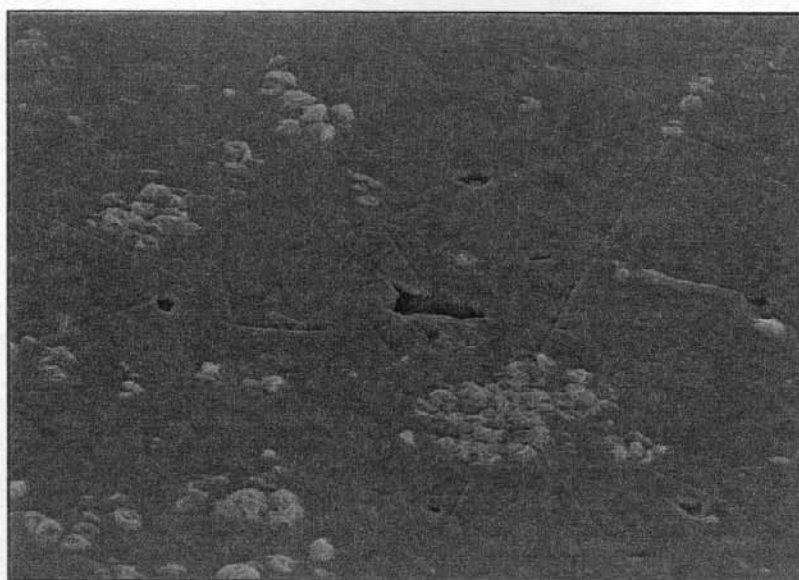


Figura 5. Micrografia de uma amostra de fuligem gerada na queima do GLP, utilizada para a determinação do tempo de coleta de partículas – Aspiração de 5 minutos

3.3 – Extração e determinação de HPA presente nos materiais particulados

3.3.1 – Extração de HPA de material particulado gerado na queima de óleos combustíveis (cenosferas)

A extração dos orgânicos solúveis, entre eles os HPA, foi feita por extração Soxhlet por 24 horas e utilizando como solvente hexano. O papel de filtro de fibra de vidro contendo o material particulado aderido, recebido do IPT, foi dividido em quatro partes iguais, sendo que apenas uma delas foi levada ao extrator, com cerca de 200 mL de hexano. A temperatura de extração foi de cerca de 50 °C e a água de refrigeração foi resfriada para garantir a total condensação do solvente. Um aparato montado no próprio laboratório manteve a água de refrigeração a cerca de 0 °C.

Após 24 horas de extração, o material particulado restante no papel de filtro foi seco à temperatura ambiente e o solvente do extrato foi evaporado também a temperatura ambiente até que seu volume fosse reduzido a 5 mL. Com este extrato concentrado foram realizados estudos de espectroscopia de Infravermelho e de UV-Vis e CLAE. O material particulado residual foi também caracterizado por MEV.

2.3.2 – Extração de HPA de material particulado (fuligem) obtido na queima de GLP

O papel de fibra de vidro com as partículas de fuligem aderidas foi mantido sob refluxo com 50 mL de hexano, por 12 horas. A temperatura de refluxo foi de 60 °C e a temperatura da água de refrigeração, mantida em torno de 0 °C.

O extrato obtido foi reduzido de volume por evaporação, à temperatura ambiente, até cerca de 5 mL e analisado por espectroscopia de Infravermelho e UV-Vis. Os espectros de Infravermelho foram obtidos em filme, com diclorometano

como solvente. Para a determinação dos HPA presentes, os extratos foram submetidos CLAE.

3.4 – Separação de HPA presentes nos extratos de material particulado

Para a separação e determinação dos HPA, todos os extratos foram submetidos a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), utilizando uma coluna própria para determinação de HPA (Metachem, Polaris 3 μ , C₁₈- A, 150 x 4,6 mm). Os cromatogramas foram obtidos no cromatógrafo Waters 600E System Controller e detector de UV Waters 484 e a identificação dos HPA's foi feita por comparação com padrões apropriados eluídos nas mesmas condições das amostras.

Devido à complexidade e diferença entre os extratos dos materiais particulados de cenosferas e fuligem, as condições cromatográficas foram diferentes para os extratos obtidos destes materiais particulados.

3.4.1 – Condições cromatográficas para o extrato de material particulado gerado na queima de óleos combustíveis

- Volume injetado = 60 μ L
 - Temperatura da coluna = Ambiente (25 °C)
 - Vazão da coluna = 1,0 mL/min
 - Comprimento de onda do detector = 245 nm
 - Fase Móvel = Acetonitrila / Água
- Composição= 70 / 30 (volume/ volume)
- Eluição isocrática

3.4.2 – Condições cromatográficas para o extrato de material particulado gerado na queima do GLP

A cromatografia dos extratos de amostra de fuligem foi realizada no mesmo aparelho que as amostras de extrato de partículas geradas na queima de óleos, com diferença apenas na composição da fase móvel.

Para essas amostras foi usado gradiente de concentração cuja composição é descrita na tabela 3.

Tabela 3. Composição da fase móvel utilizada na determinação de HPA

Composição Acetonitrila/Água (%)	Tempo (minutos)
50/50 (volume / volume)	1-25
100/0 (volume / volume)	A partir de 25

3.5 – *Determinação da morfologia das partículas por microscopia eletrônica de varredura (MEV)*

Para a análise morfológica do material obtido da queima de óleos, foram estudados os materiais brutos (antes da extração) e os materiais particulados que ficaram aderidos no filtro após extração. Para estas partículas, o papel de filtro foi seco à temperatura ambiente depois de feita a extração.

Na análise da morfologia foi empregado um porta amostras metálico. Para as análises por EDS, utilizado na investigação da composição química do material, foi utilizado um porta amostra de carbono, que permitiu uma melhor avaliação da composição das partículas, por não apresentar sinais correspondentes aos metais do porta amostra.

As amostras das partículas antes de serem extraídas, foram preparadas apenas tocando-se o porta amostra metálico do microscópio eletrônico no papel de fibra onde as partículas estavam aderidas. As amostras de partículas, após

extração, foram preparadas por adesão em uma fita de carbono previamente aderida ao porta amostra do microscópio. Este procedimento foi adotado devido ao fato das partículas, após a extração, estarem menos aderidas ao papel de filtro sobre o qual foram recolhidas.

Para o estudo da morfologia das partículas obtidas na queima de GLP e de misturas de GLP/ vapor de álcool, as partículas foram aspiradas diretamente sobre o porta amostra do microscópio eletrônico, montados no interior do sistema de aspiração.

Resultados e Discussão

CAPÍTULO 4

4 – Cenóferas

A cenófera ou coque é o tipo de material particulado gerado na combustão incompleta ou pirólise na fase líquida, de combustíveis com elevada razão C/H⁽¹²⁻¹³⁾.

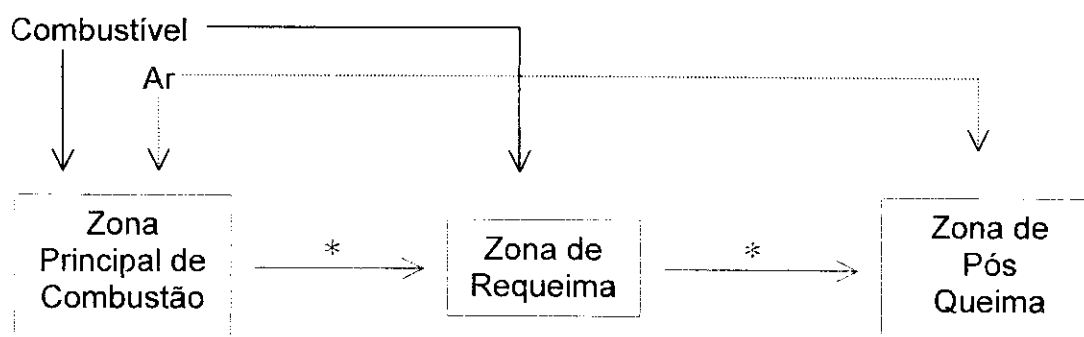
As cenóferas possuem diâmetro entre 50 e 600 μm e são muito porosas. Essa morfologia é originada pelo endurecimento de uma película sobre a superfície da gotícula de combustível líquido em combustão e que ocorre antes da evaporação de todos voláteis presentes na sua composição. Esses orgânicos leves e voláteis “incham” a gota durante o aquecimento e formam as cavidades porosas características das cenóferas⁽³⁶⁾.

O material particulado resultante pode conter compostos inorgânicos de ferro, níquel, enxofre e principalmente vanádio e ainda HPA e partículas de fuligem adsorvidos nos poros.

Os materiais particulados obtidos da queima de óleos combustíveis e estudados nesse trabalho foram fornecidos pelo IPT de São Paulo, aderidos em papel de filtro de fibra de vidro, os quais foram obtidos segundo condições descritas no *Capítulo 3* deste trabalho.

Os óleos queimados pelo IPT para este estudo, são de origem nacional e são particularmente ricos em nitrogênio, o que pode ser uma desvantagem pois durante a combustão podem emitir altos índices de NO_x , o que é indesejável.

Como forma de diminuição da emissão de NO_x na atmosfera pela combustão dos óleos, foi aplicada, em colaboração com o nosso grupo de pesquisa, uma tecnologia chamada de requeima que tem possibilitado bons resultados para este fim. Para melhor entendimento deste processo, além da descrição feita na *Introdução* deste trabalho, a figura 6 descreve esquematicamente a requeima:



* Fluxo dos gases gerados na combustão

Figura 6. Representação esquemática do processo de requeima

A aplicação desse processo resulta em uma redução razoável da emissão de NO_x , porém, pouco se sabe sobre os seus efeitos, sobre a concentração de HPA que pode estar adsorvida no material particulado gerado na requeima.

Desta forma, as partículas obtidas nesse processo e coletadas após a zona de pós queima tiveram sua morfologia estudada por MEV e foram extraídas por solvente para caracterização dos HPA presentes, por CLAE.

Em princípio, o ar desviado para a zona de pós queima deveria resultar em uma região de combustão pobre de combustível e que deveria oxidar completamente os HPA presentes na cenosferas, o que será investigado por CLAE.

4.1 – Estudo da morfologia de cenosferas por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia das cenosferas pode trazer indícios dos processos de oxidação aos quais elas foram submetidas, pois a velocidade com que os voláteis evaporam e formam as porosidades da superfície da cenosfera são relacionadas à taxa de queima do óleo.

As partículas foram investigadas, como descrito no capítulo “*Experimental*” tanto antes, quanto após a extração por Soxhlet com hexano como solvente. A micrografia da figura 7 corresponde às partículas geradas na combustão do óleo resultantes da extração com solvente.

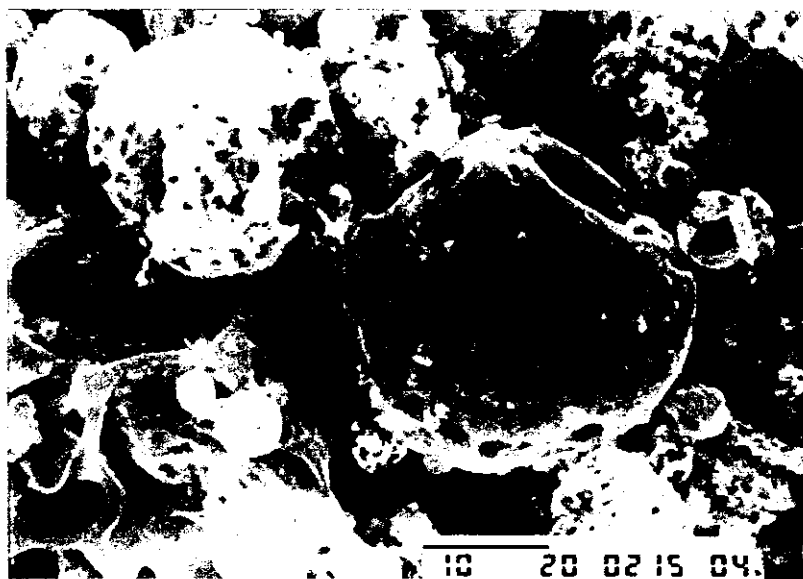


Figura 7. Micrografia eletrônica de cenosferas resultante após extração por Soxhlet por 12 horas

As partículas observadas na micrografia da figura 7 são representativas para 5 amostras deste material, coletadas na chaminé de um sistema industrial de combustão.

As amostras são formadas por praticamente dois tipos de partículas, as maiores e muito porosas que representam as cenosferas e apresentam tamanhos de partículas entre 10 a 50 μm e representam a quase totalidade das partículas presentes.

O outro tipo de partícula observada nas amostras é bem menor, com diâmetro em torno de 2 μm . Alguns estudos ⁽³⁶⁾ indicam que, durante a combustão de óleos, cerca de 95 % do material particulado formado corresponde a cenosferas, mas os 5 % restantes pode ser fuligem, que apresentam estrutura lisa e tamanho de cerca de 100 nm, o que não é o caso das partículas observadas. A formação destas partículas pode estar associada à presença de material inorgânico na forma de cinzas e que pode sinterizar e fundir durante a combustão.

Para analisar o efeito da extração Soxhlet por solvente, sobre os materiais particulados, as micrografias 8 e 9 representam o mesmo material mostrado na figura 7, porém não foram submetidos à extração.

Como se observam, a extração com solvente não modificou a morfologia, modificando apenas o estado de aglomeração das partículas presentes. As partículas resultantes da extração apresentam-se menos aderidas ao papel de filtro. Além de nenhuma alteração morfológica visível, o tamanho das cenosferas também não apresentou diferenças.

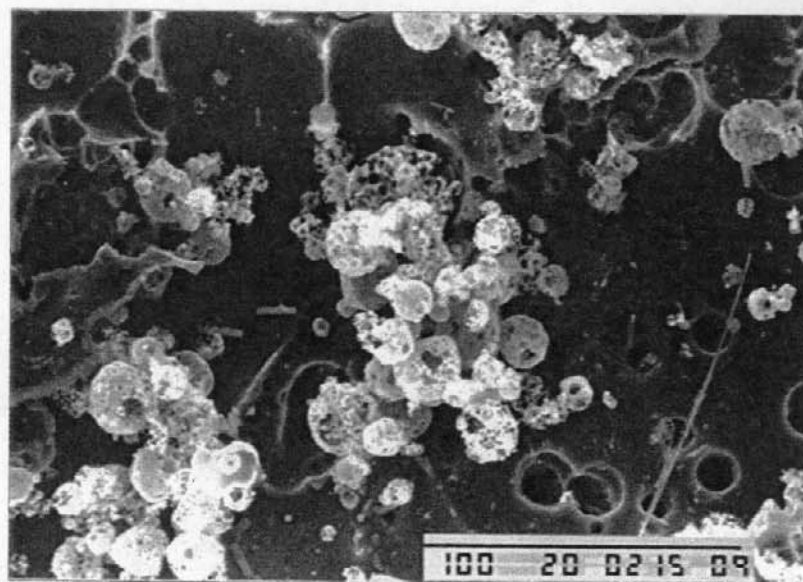


Figura 8. Micrografia eletrônica de material particulado gerado em combustão de óleos combustíveis que não foram submetido à extração com Soxhlet – As irregularidades ao fundo da imagem são devidas a fita de carbono utilizada para aderir as partículas ao porta amostra

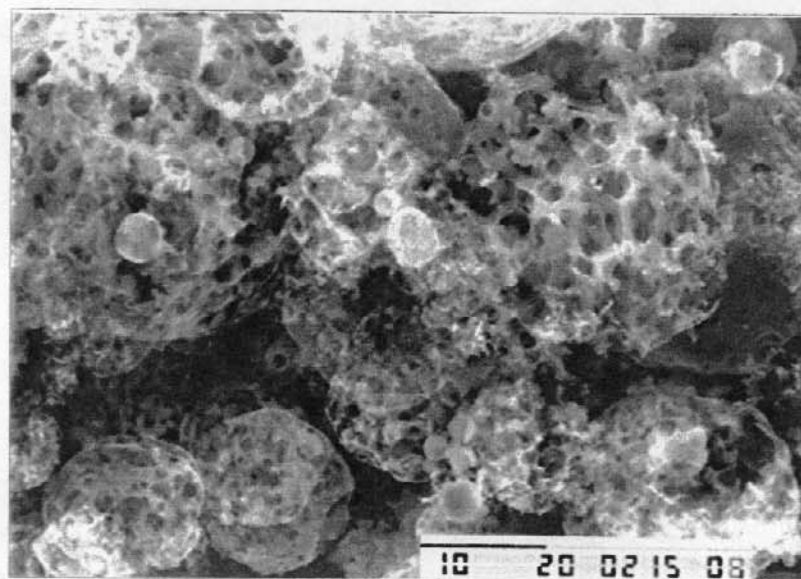


Figura 9. Micrografia de cenosferas geradas na combustão de óleos combustíveis que não foram submetidas à extração Soxhlet

Em função das diferenças morfológicas apresentadas entre as partículas do material particulado coletado na queima de óleos combustíveis, e da possibilidade das partículas menores e lisas serem formadas por resíduos minerais da queima, foi feita a análise da composição elementar das partículas com o uso da técnica de EDS (Energy dispersive X-ray spectra), cujo sistema está acoplado ao microscópio eletrônico.

O EDS mostrado na figura 10 corresponde à composição média da amostra mostrada na figura 7. Os picos de maior intensidade, Si, Al e S aparecem, nesta ordem, como sendo os mais abundantes. Em menor concentração têm-se ainda V, K, Fe, Ni e Cu. As espécies com C e O não são mapeadas por essa técnica.

Na tentativa de analisar possíveis diferenças de composição entre as partículas lisas e porosas, a ampliação usada no microscópio eletrônico foi modificada de forma que a área de varredura compreendesse aproximadamente a uma partícula isolada. As figuras 11 e 12 mostram a imagem de uma única cenosfera porosa e o respectivo espectro de EDS.

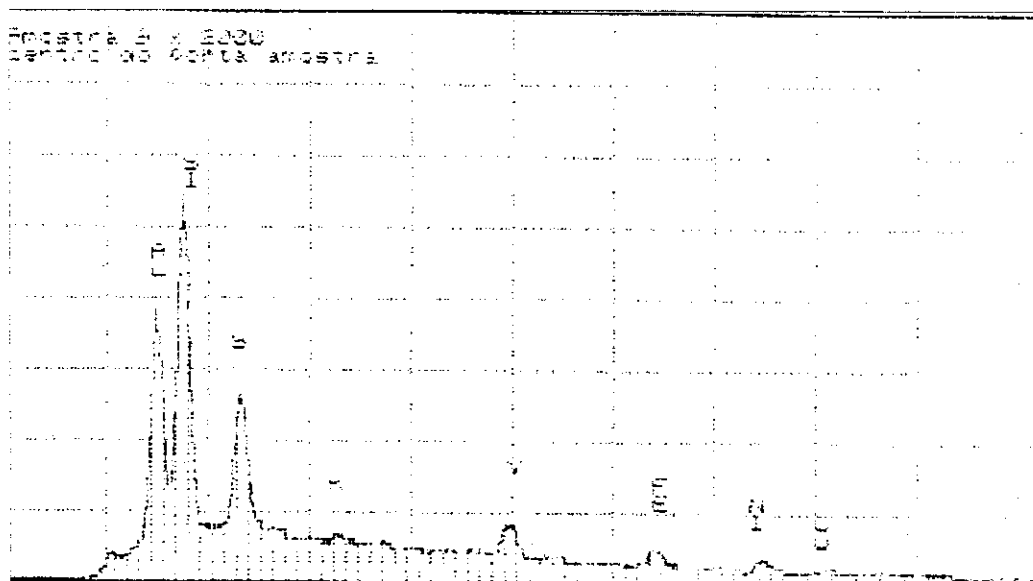


Figura 10. EDS de uma visão geral da amostra correspondente a uma região semelhante à mostrada na figura 7.

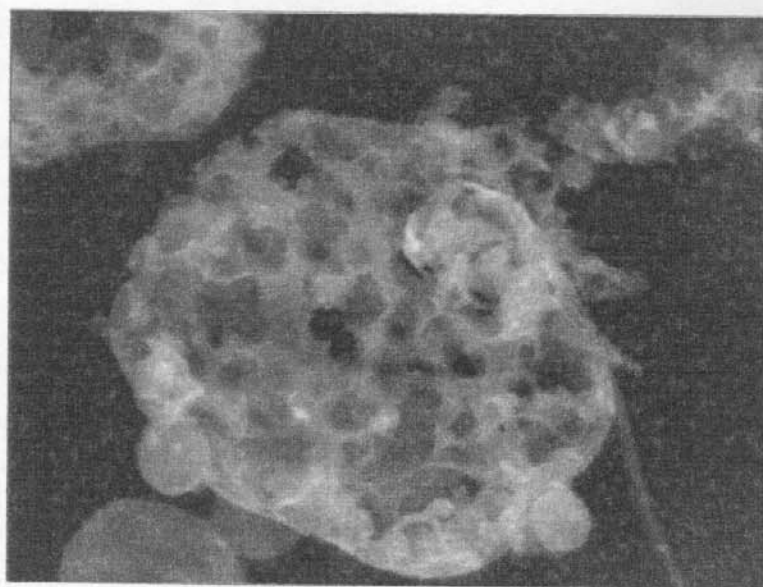


Figura 11. Partícula de Cenosfera porosa – Aumento 5000X

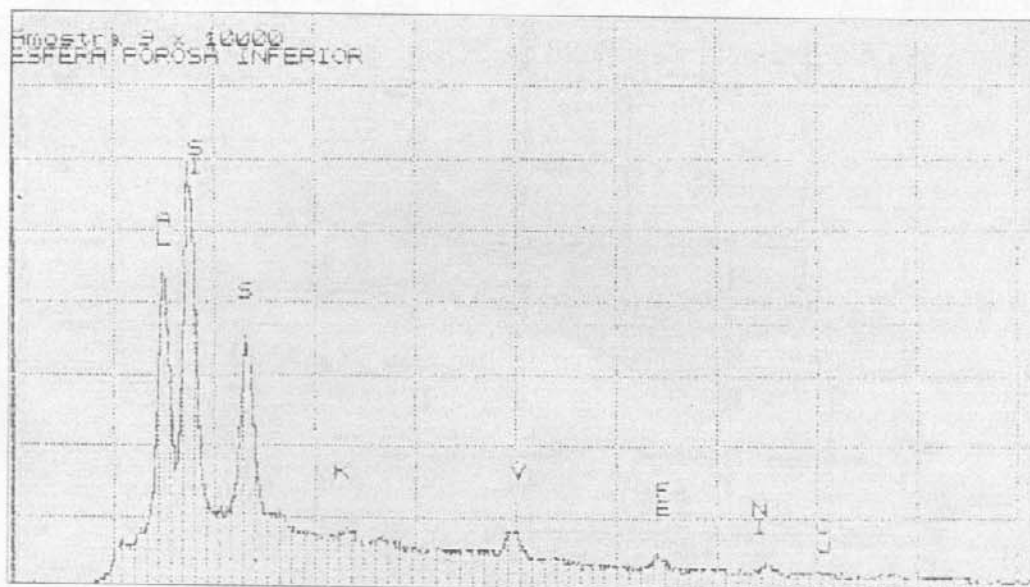


Figura 12. EDS correspondente à área mostrada na figura 11

A comparação dos EDS mostrados nas figuras 10 e 12 indica uma grande semelhança entre eles, o que permite considerar que a composição das partículas porosas pode ser representativa de toda a amostra.

Da mesma forma as figuras 13 e 14 mostram a imagem de uma partícula lisa e seu respectivo EDS.

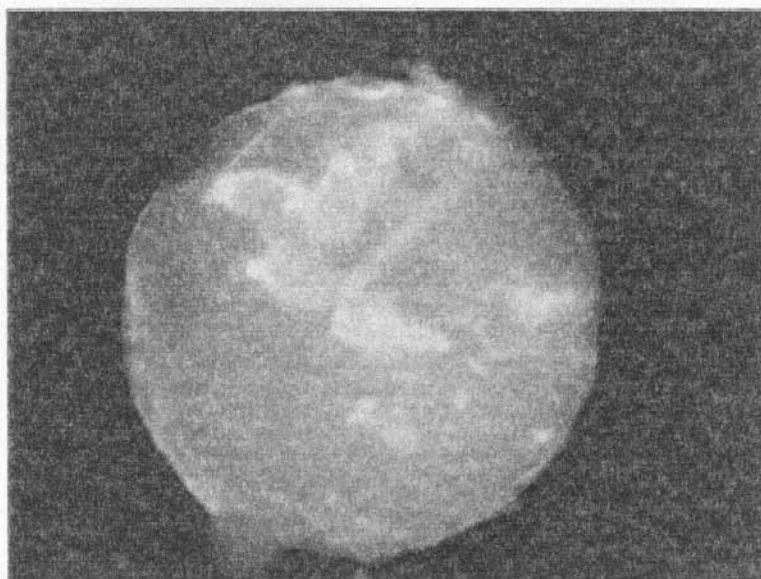


Figura 13. Micrografia correspondente a uma partícula lisa e isolada / Aumento 20000X

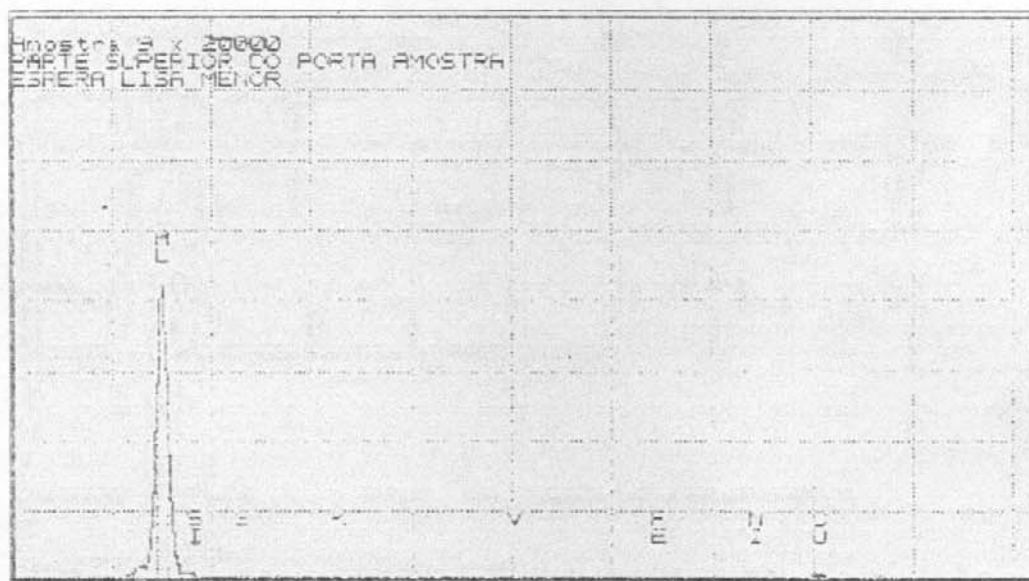


Figura 14. EDS da região mostrada na figura 13

A comparação dos EDS das figuras 12 e 14 mostra que para este ultimo há a diminuição nas intensidades relativas de todos elementos detectados pelo EDS. Apenas o pico de Al manteve sua intensidade. Apesar destes resultados de EDS para as partículas porosas e lisas, não se pode afirmar que existam diferenças de composição entre elas devido a perda de sensibilidade causada pelo aumento da ampliação da imagem no microscópio eletrônico.

A morfologia de cenosferas produzidas em uma fornalha industrial, equipada com sistema para Requeima também foi estudada. As figuras 15 e 16 mostram micrografias de cenosferas coletadas sob esta condição de operação.

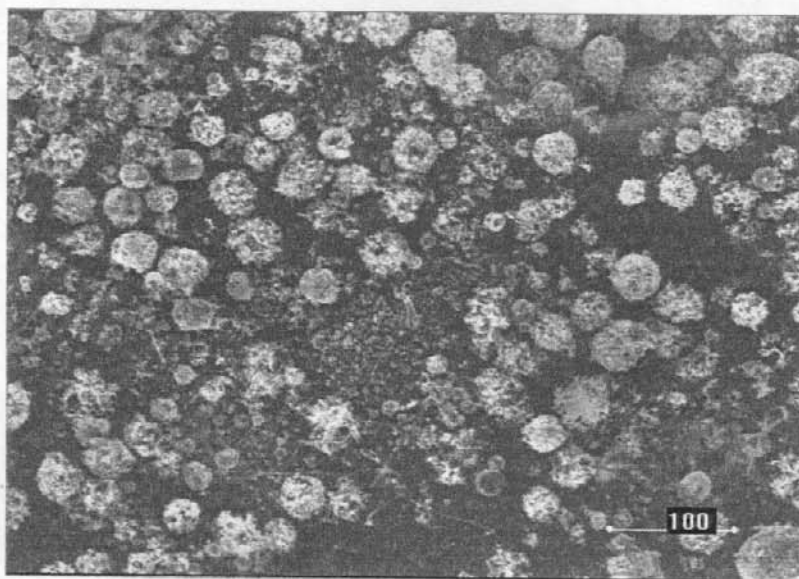


Figura 15. Micrografia eletrônica de material particulado gerado na queima de óleos combustíveis sob condição de Requeima resultantes após a extração

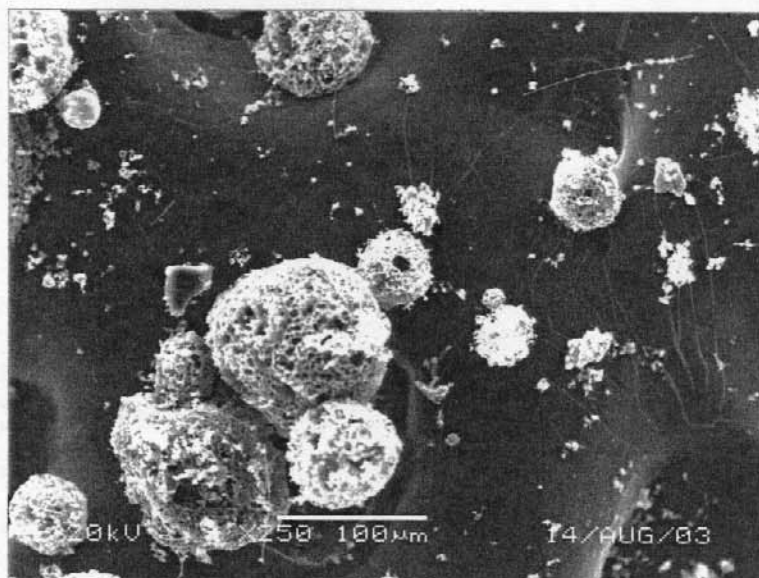


Figura 16. Microscopia eletrônica de partículas coletadas em fornalha operando sob condição de Requeima resultantes após a extração

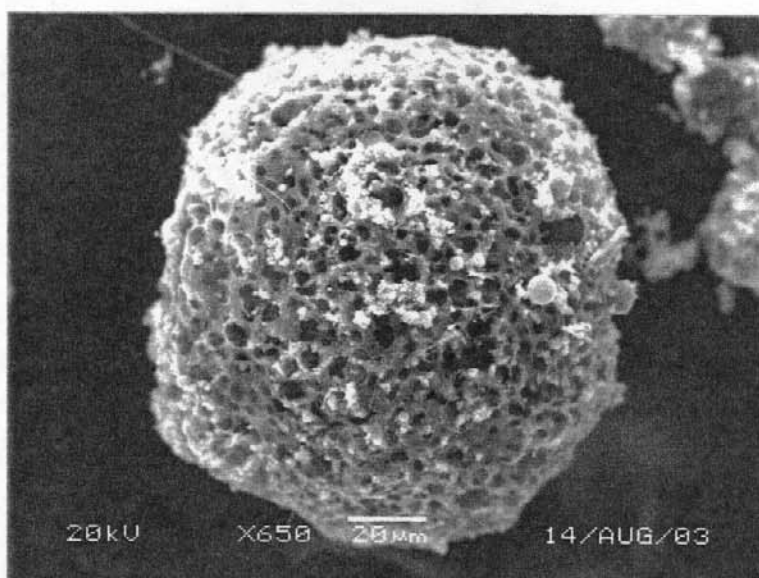


Figura 17. Cenosfera isolada coletada em fornalha operando sob condição de Requeima

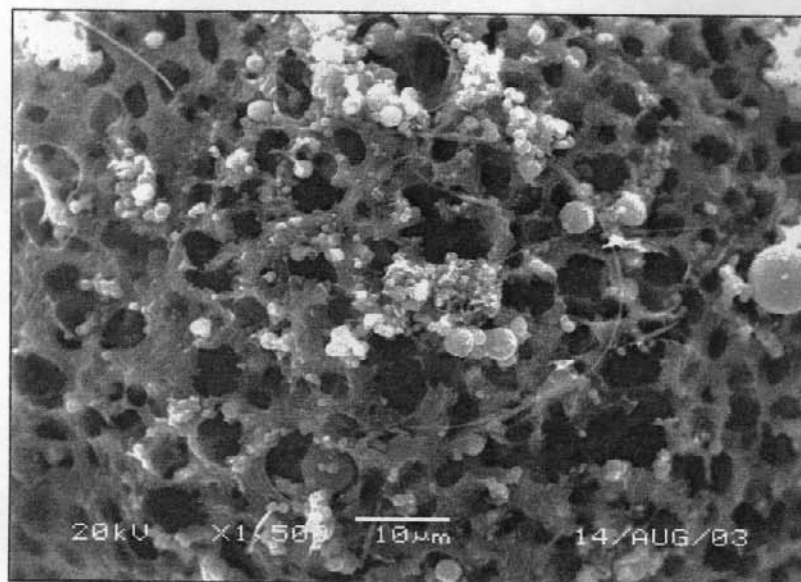


Figura 18. Detalhe da superfície da Cenosfera mostrada na figura 17

O material particulado gerado sob a condição de operação de requeima mantém a mesma morfologia daquele gerado sob condições normais de queima. Como descrito anteriormente, este processo gera uma zona rica em combustível, o que pode gerar material particulado. Na figura 15 é possível notar, além das cenosferas, uma grande quantidade de material particulado, o que pode confirmar esta hipótese.

A comparação das cenosferas geradas pela combustão do óleo associadas ou não a requeima, mostra que as partículas geradas na combustão associada a requeima têm um diâmetro menor e apresentam uma superfície mais porosa, figuras 16, 17 e 18. Da mesma forma, como observado para as cenosferas geradas na combustão sem requeima, as pequenas partículas esféricas e lisas, continuam presentes e presas na superfície das cenosferas, como pode ser observado na figura 18.

4.2 – *Determinação de HPA presente no material particulado formado na queima de óleo*

Como exposto no capítulo de introdução deste trabalho, o processo de combustão de óleos ocorre em parte, em fase gasosa e sob condições de chama rica em combustível. Esta condição pode levar à formação de HPA e fuligem, que devem estar presentes no material gerado. Outro fato apontado na *Introdução* é que não há informações sobre o efeito da técnica de requeima, destinada a reduzir a emissão de NO_x na atmosfera, sobre os HPA presentes no material particulado gerado sob esta condição.

Considerando estes pontos e ainda que os HPA podem estar adsorvidos nas superfícies dos materiais, foram obtidos extratos de todos os materiais particulados, apresentados no capítulo anterior a fim de possibilitar o isolamento dos possíveis HPA presentes e avaliar a ação do processo de requeima sob a formação destes compostos.

Os extratos orgânicos dos materiais particulados, obtidos tanto no processo normal de queima, como os associados a requeima, foram analisados por CLAE.

A figura 19 (A) apresenta o cromatograma, obtido por CLAE, do extrato de material particulado produzido pela combustão de óleo sem o emprego da técnica de requeima e a figura 19 (B), o cromatograma do extrato do material particulado gerado sob condição de requeima.

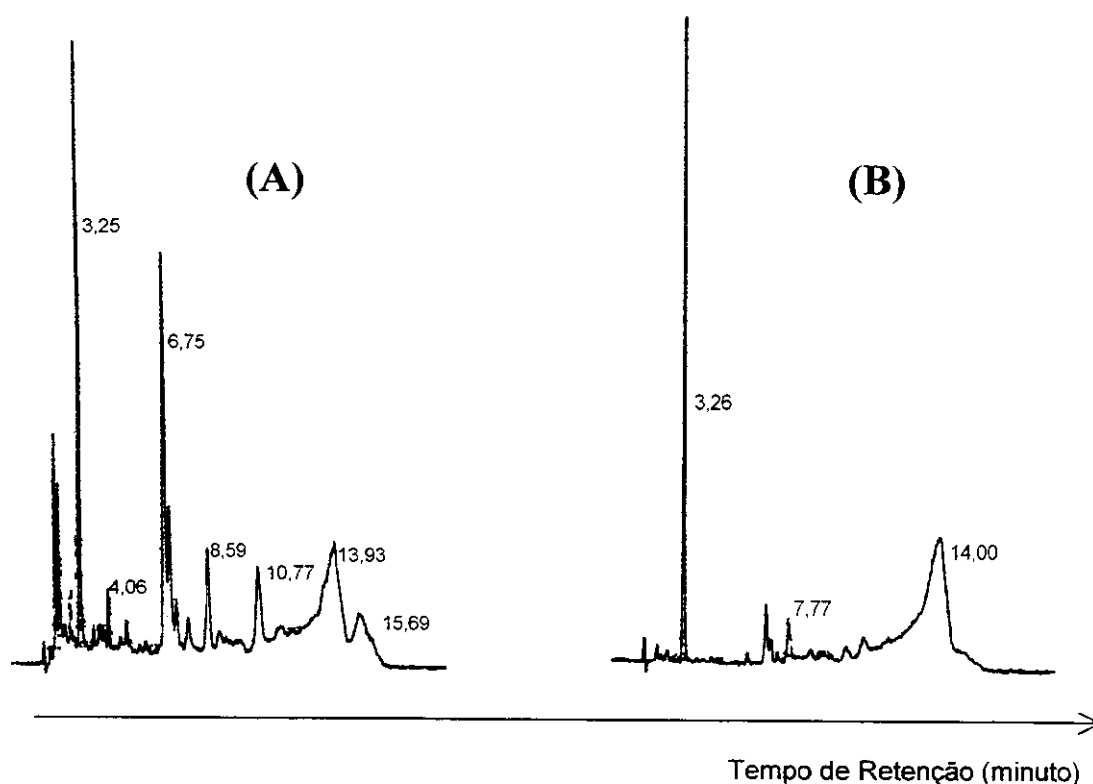


Figura 19. CLAE de extratos de material particulado: (A) gerado na queima de óleo combustível e processo normal de queima e (B) material particulado gerado na queima de óleo associado a processo de Requeima

Os picos presentes nestes cromatogramas foram comparados com cromatogramas de padrões de HPA cujas corridas cromatográficas foram realizadas sob as mesmas condições e mostrados no Anexo 2. Conforme exposto no capítulo “*Experimental*”, o detector usado para a CLAE foi um detector UV-Vis operando num comprimento de onda de 245 nm, que o torna seletivo para aromáticos. A comparação dos cromatogramas mostrados nas figuras 19A e 19B mostra a redução significativa deste tipo de compostos nos extratos obtidos de material particulado coletado sob condições de Requeima.

Desta forma pode-se concluir que o processo de Requeima, apesar de aumentar a quantidade de material particulado emitido, diminui a concentração de HPA presente neste material.

A diminuição deve-se provavelmente ao processo de oxidação destes compostos que ocorre na zona de pós-queima associada a esta condição de combustão, conforme indicado no diagrama da figura 6.

A comparação dos tempos de retenção dos picos presentes nos cromatogramas 19A e 19B com os tempos de retenção de padrões de HPA mostra que o pico correspondente ao tempo de retenção 3,25/3,26 presente em ambos cromatogramas tem tempo de retenção menor que o do naftaleno (4,69 minutos). Como os tempos de retenção para HPA na coluna utilizada são crescentes com a massa molar do hidrocarboneto, pode-se propor que o pico com tempo de retenção 3,25 minutos corresponde a um composto aromático com apenas um anel.

O pico com tempo de retenção igual a 6,75 minutos apresenta-se próximo ao tempo de retenção do acenafteno (Tr: 6,86 minutos), o que pode indicar a presença deste HPA nas partículas geradas na combustão de óleos combustíveis na ausência de requeima. O pico pequeno e arredondado com tempo de retenção de aproximadamente 14 minutos é comum às duas amostras, porém nenhum dos padrões de HPA estudados possui tempo de retenção próximo a ele. Também não foram obtidas correlações entre os demais picos presentes nos cromatogramas com outros padrões de HPA.

Considerando a relação entre tempo de retenção e número de átomos de carbono dos padrões de HPA pode-se propor que os compostos aromáticos correspondentes aos demais picos possuem no máximo 18 carbonos. Os padrões que possuem vinte carbonos ou mais, apresentam tempos de retenção muito diferentes dos picos presentes nos cromatogramas das amostras. Isso permite propor que os HPA presentes no material particulado são de massa molar relativamente pequena e que o processo de requeima associado à pós-queima oxida de forma eficiente estas substâncias.

Resultados e Discussão

CAPÍTULO 5

5 - Fuligem

No capítulo anterior, deu-se ênfase ao estudo e a caracterização do material particulado gerado na combustão de óleos combustíveis de elevada razão C/H. Foram discutidos os mecanismos de formação e os efeitos causados pelo processo de requeima sobre a morfologia e a presença de HPA neste material.

Neste capítulo serão analisados os dados obtidos para o material particulado originado na queima de gás liquefeito do petróleo (GLP) – a fuligem. Como descrito na “*Introdução*”, a formação de partículas de fuligem a partir da combustão de alifáticos gasosos de massa molar reduzida, passa pela formação inicial de HPA e a queima de GLP, por ser um processo representativo deste tipo de combustão, pode ser utilizado como modelo nos estudos destes processos.

Para a realização destes estudos, este tipo de material particulado foi gerado no laboratório sob condições controladas de vazão dos gases de queima e também da coleta de partículas. Desta forma, para a obtenção da fuligem, um sistema de combustão de GLP, descrito no capítulo “*Experimental*”, foi construído como parte deste trabalho de Mestrado.

Foram estudadas partículas de fuligem geradas tanto na combustão do GLP puro, como de misturas de GLP/vapor de 1-butanol e GLP/vapor de metanol. As misturas GLP/vapor de álcool foram estudadas com a finalidade de aumentar o conhecimento sobre a ação destas substâncias no que tange à variação da morfologia das partículas de fuligem geradas, assim como, na presença de HPA, que acompanha o processo de formação deste material particulado.

5.1 – Sistema de combustão e coleta de material particulado

O sistema de combustão para GLP e para misturas GLP/vapor de álcool produz uma chama laminar, estável e pré-misturada, que permite coletar partículas de fuligem a diferentes alturas correspondentes a diferentes regiões da chama. A coleta de partículas de fuligem em diferentes regiões da chama pode ser justificada, por exemplo, pelos trabalhos de Cole, Bittner, Longwell e Howard ⁽²⁹⁾ e Puri e Santoro ⁽³³⁾ que mostraram que a concentração das espécies radicalares, que são precursoras na formação do HPA e a temperatura, variam nas diferentes regiões da chama e que estes efeitos podem modificar o mecanismo de formação dos HPA e da própria partícula de fuligem.

A coleta de partículas de fuligem em diferentes regiões da chama foi realizada por um aspirador metálico preso a um suporte móvel. Uma foto do sistema de combustão é mostrada na figura 20.

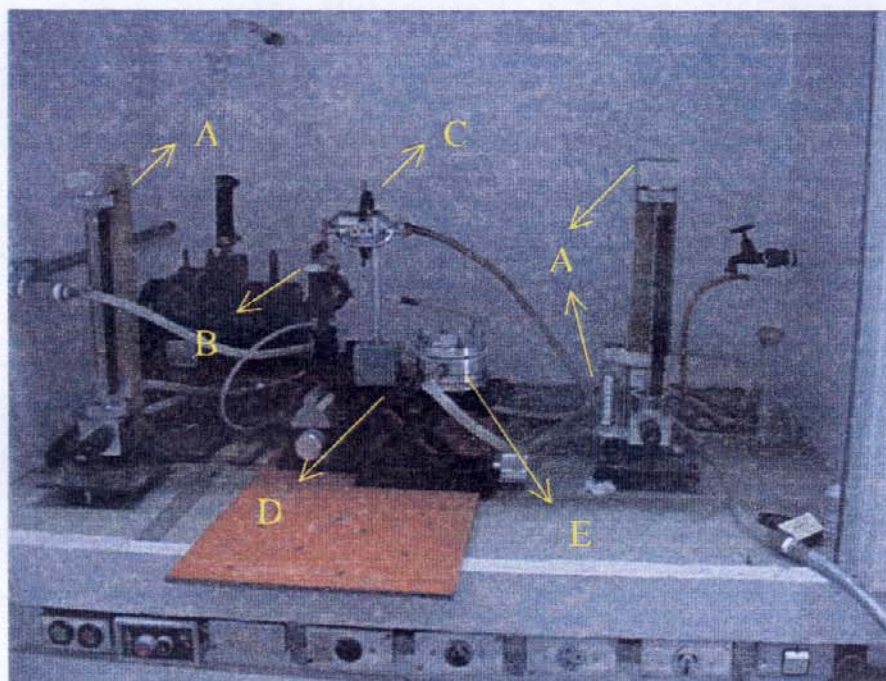


Figura 20. Sistema de Combustão e coleta de partículas de fuligem

- A: Fluxômetros
- B: Queimador
- C: Aspirador metálico de partículas
- D: Sistema móvel para variação da altura do aspirador
- E: Câmara metálica para adição de vapor de álcoois ao GLP

As chamas estudadas, considerando-se apenas a mistura GLP/ ar, correspondem, em sua composição, a uma chama rica em combustível (razão C/O 1,07), quando comparadas com a razão C/O= 0,305 para a queima estequiométrica de GLP. Estas chamas apresentam duas regiões facilmente distinguíveis, sendo a mais próxima ao queimador azulada, seguida de uma região muito luminosa e amarela. Entre a região azul e a região amarela é possível distinguir uma região estreita que corresponde à transição entre as duas, conforme mostrado na figura 21.

Durante a coleta das partículas, a ponta do aspirador foi posicionada tangenciando a região onde a coleta seria feita. As partículas foram aspiradas sob um fluxo muito reduzido, diminuindo ao máximo a perturbação da aspiração sobre

a chama. Na figura 21, as setas indicam as alturas nas quais as coletas foram realizadas para todas as misturas estudadas neste trabalho.

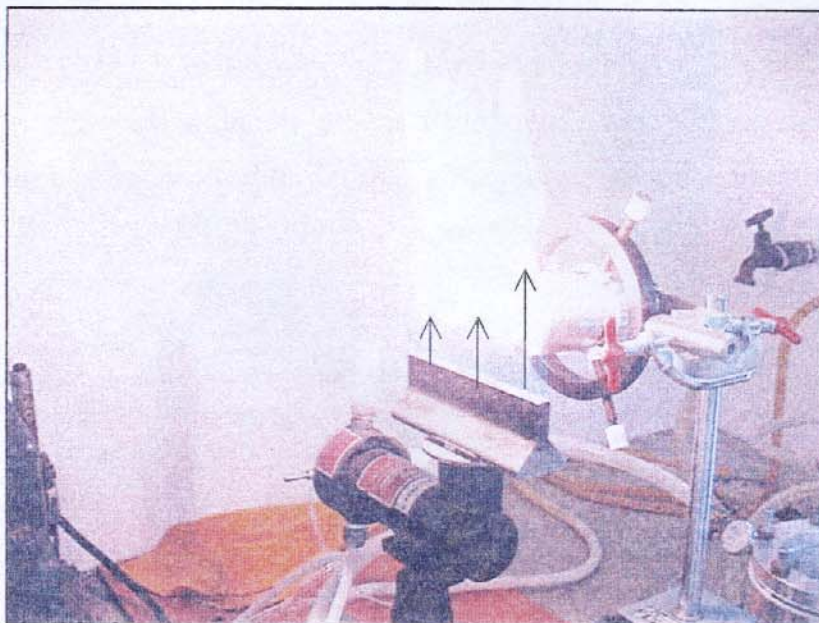


Figura 21. Chama gerada no sistema de combustão nas condições de trabalho (C/O 1,07). As setas indicam as alturas de coletas do material particulado

Inicialmente foram estudadas, a morfologia e os HPA presentes no material particulado gerado na combustão de GLP. A coleta dessas partículas foi feita por dois modos de acordo com a finalidade de estudo.

Para o estudo da morfologia das partículas por microscopia eletrônica, as partículas foram coletadas num suporte adequado para o microscópio.

Para coletar amostra para o estudo de morfologia, optou-se por utilizar o próprio porta amostras do microscópio eletrônico como suporte de coleta de partículas.

As partículas de fuligem foram coletadas por impacto direto no porta amostra do microscópio. O porta amostra foi aderido em um suporte metálico, o qual denominamos de impactador, que possui pequenos furos em sua superfície, para possibilitar a passagem dos gases aspirados da chama. O conjunto impactador/porta amostra foi montado no interior do aspirador metálico. Esse

sistema mostrou-se de fácil manuseio devido a não necessidade de passagem das partículas por outras superfícies, e ainda, o material particulado resultante, ao ser observado no microscópio, mostrou-se bastante disperso e com preparações reprodutíveis.

Para a análise e caracterização dos HPA por CLAE, as partículas foram coletadas por aspiração em um papel de filtro de fibra de vidro, montado no interior do aspirador sobre uma placa porosa de vidro que assim como o impactador, permite a passagem dos gases aspirados.

5.2 – Amostragem de material particulado gerado nas chamas estudadas

Fixados o tempo e a altura de coleta, assim como a vazão do gases de queima e de aspiração das partículas, e determinada a composição da mistura gasosa GLP/ ar, as partículas foram coletadas por cinco minutos para os estudos de microscopia e por 1 hora para a extração com hexano.

O procedimento descrito para a coleta das partículas da mistura GLP/ ar foram repetidos para todas as misturas GLP/ vapor de álcool.

A composição da mistura GLP/vapor de álcool foi adequada para a obtenção de chama estável e com distribuição de regiões de combustão semelhantes ao observado para a mistura GLP/ ar. As composições estudadas estão descritas na tabela 1, presente na parte “*Experimenta* ” deste trabalho.

5.3 – Estudo da morfologia das partículas de fuligem por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

5.3.1 – Material particulado formado na chama GLP/ Ar

As partículas de fuligem geradas na queima de GLP, sem a adição de álcool e coletadas a diferentes alturas de chama, são mostradas nas micrografias representadas nas figuras 22, 23 e 24.

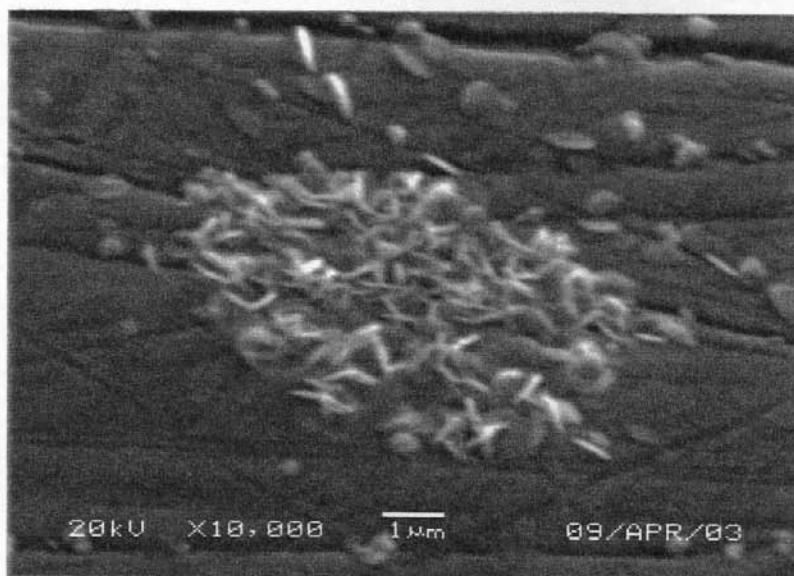


Figura 22. Micrografia eletrônica de varredura (MEV) de fuligem gerada na combustão do GLP –
Altura de coleta de partículas: 2,3 cm

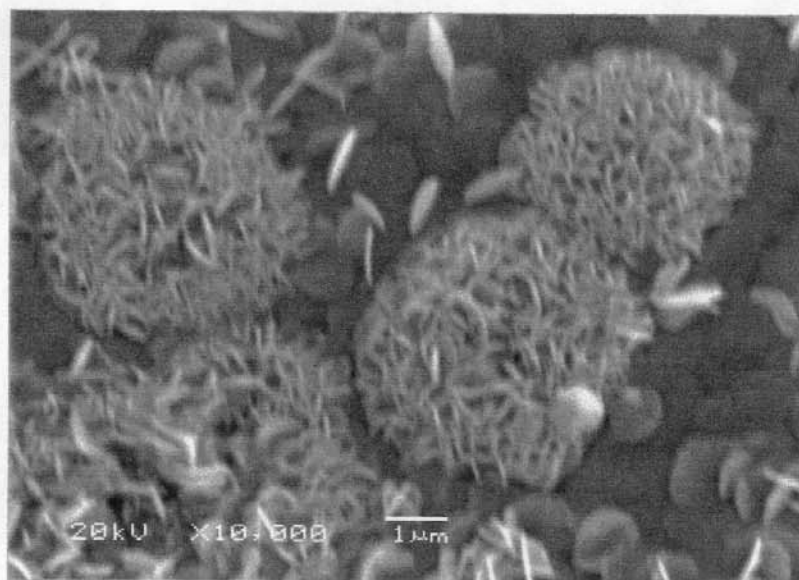


Figura 23. MEV de fuligem gerada na queima do GLP – Altura de coleta de partículas: 2,9 cm

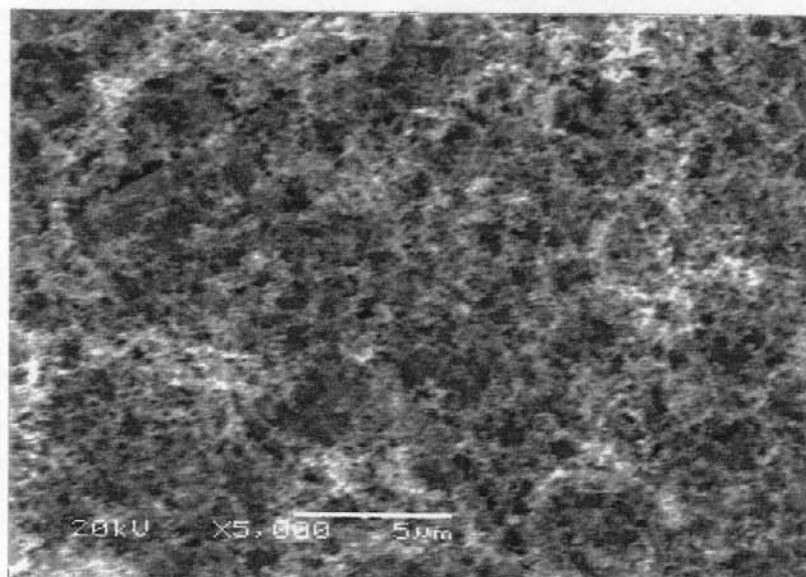


Figura 24. Micrografia eletrônica de varredura de fuligem – Altura 5,0 cm

As partículas coletadas à menor altura, figura 22, correspondentes às formadas na região azulada da chama, apresentam-se na forma de pequenas placas arredondadas com tamanho em torno de 0,5 a 1 µm e espessura em torno de 0,1 µm. Nessa figura observa-se partículas esféricas de tamanho em torno de 0,2 µm, bem menores que as placas arredondadas, descritas anteriormente.

A figura 23, mostra as partículas coletadas a 2,9 cm de altura, no início da região amarelada da chama. As partículas apresentam a mesma forma arredondada das partículas mostradas na figura 22, com diâmetro em torno de 1 μm e espessura de cerca de 0,1 μm . Essas partículas apresentam-se bastante aglomeradas formando flocos arredondados de partículas. As esferas pequenas também estão presentes, porém em menor quantidade em relação às presentes na figura 22.

Na figura 24, as partículas coletadas a 5,0 cm, sofreram todo o processo de crescimento e oxidação no interior da chama. Não se observam mais partículas esféricas como descritas nas figuras 22 e 23 e a fuligem se apresenta como uma trama, não sendo observado partículas individuais, como no caso dessas figuras.

Comparando-se as três figuras, nota-se um aumento na aglomeração das partículas conforme elas atravessam a chama. Inicialmente elas se apresentam pouco agregadas, seguem se aglomerando em forma de flocos, mantendo o tamanho médio a forma esférica inicial e finalmente apresentam-se como um único e grande aglomerado.

Considerando que o tempo e o fluxo de aspiração é o mesmo para todas as coletas, observa-se um aumento considerável da quantidade de partículas formadas ao longo da chama e que, embora o processo de aglomeração resulte em aglomerados de tamanho crescente, as partículas primárias que os constituem mantêm sua forma e tamanhos praticamente inalterados.

Em termos de poluentes atmosféricos, tanto os aglomerados como as partículas que os constituem pertencem à classe de materiais particulados inaláveis mais finos e, portanto, de maior ação deletéria sobre o sistema respiratório.

5.3.2 – Mistura GLP/1-butanol 1,3 %

A mistura de GLP/1-butanol 1,3 %, foi preparada adicionando-se vapores de 1-butanol ao GLP, ambos à temperatura ambiente. As figuras 25, 26 e 27 e 28 mostram as partículas geradas na queima desta mistura e coletadas a 2,3; 2,9 e 5,0 cm de altura respectivamente.

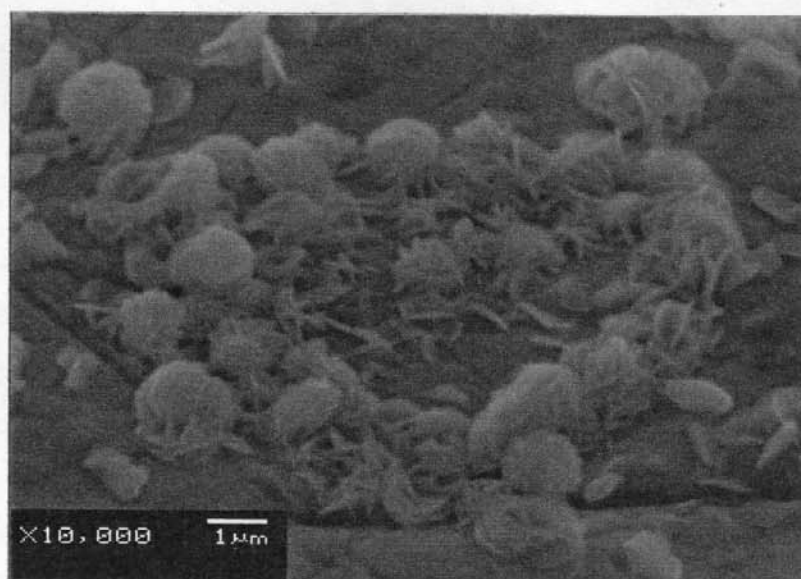


Figura 25. Micrografia eletrônica de varredura – Mistura GLP/1-butanol 1,3 % – Altura 2,3 cm

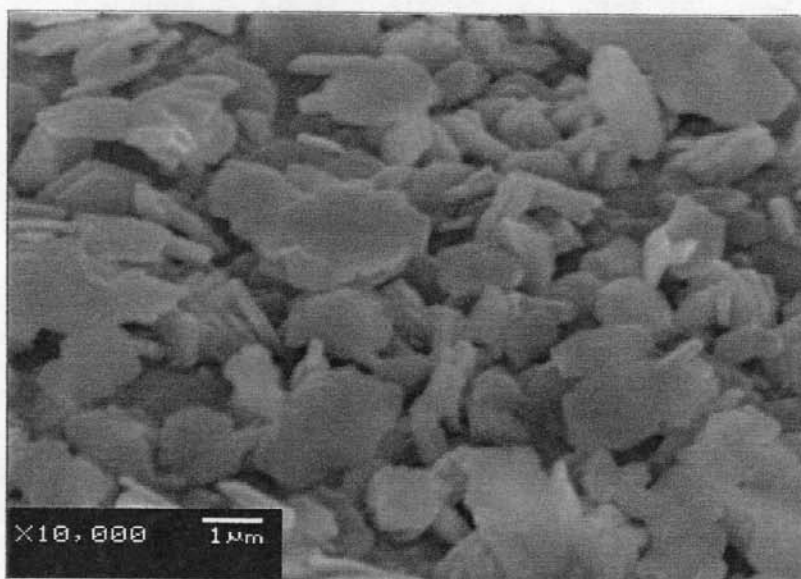


Figura 26. Micrografia eletrônica – Amostra GLP/1-butanol 1,3 % – Altura 2,9 cm

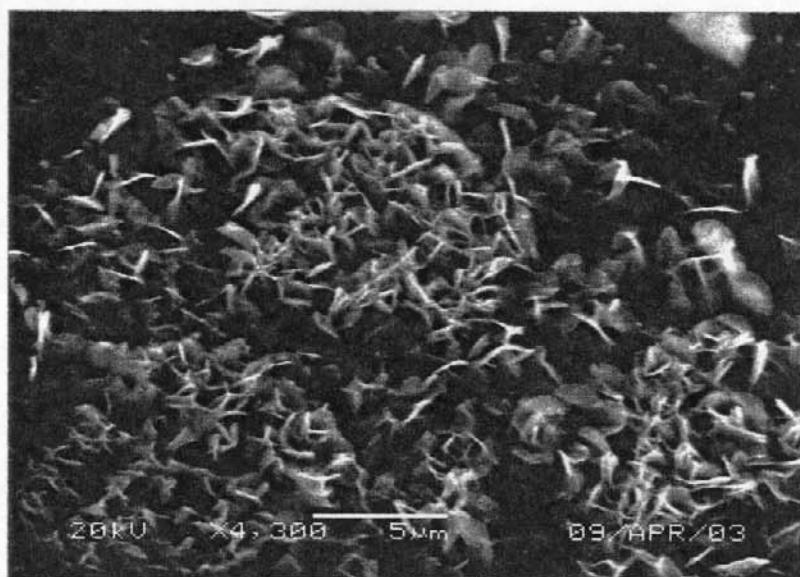


Figura 27. Micrografia eletrônica – Amostra GLP/1-butanol 1,3 % – Altura de coleta 2,9 cm

A figura 25, apresenta partículas em forma de placas com tamanho entre 0,5 e 1 μm e espessura inferior a 0,1 μm , aglomeradas como pequenos flocos esféricos, semelhantes aos observados na micrografia da figura 23, relativa a coleta de partículas para a chama de GLP puro a 2,9 cm de altura, porém, para a mistura GLP/ 1-butanol, apresentam-se com menor diâmetro.

A figura 26 mostra que as partículas coletadas a 2,9 cm de altura se apresentam como placas lisas sem forma definida e com tamanho variando entre 1 e 5 μm . Essas partículas foram encontradas em algumas regiões do porta amostras do microscópio, porém, investigando-se toda a superfície do porta amostra, foram encontradas partículas em forma de placas finas como as mostradas na figura 27, semelhantes às descritas na figura 22.

A comparação da morfologia das partículas coletadas a 2,3 e a 2,9 cm mostra que parte das partículas presentes na forma de flocos isolados observados no material coletado a 2,3 cm de altura da mistura GLP/1-butanol 1,3 %, ao se deslocarem pela chama, sofreram um processo de aglutinação e crescimento, resultando em placas onde a morfologia das partículas individuais, que constituíam os flocos, não pode mais ser distinguida.

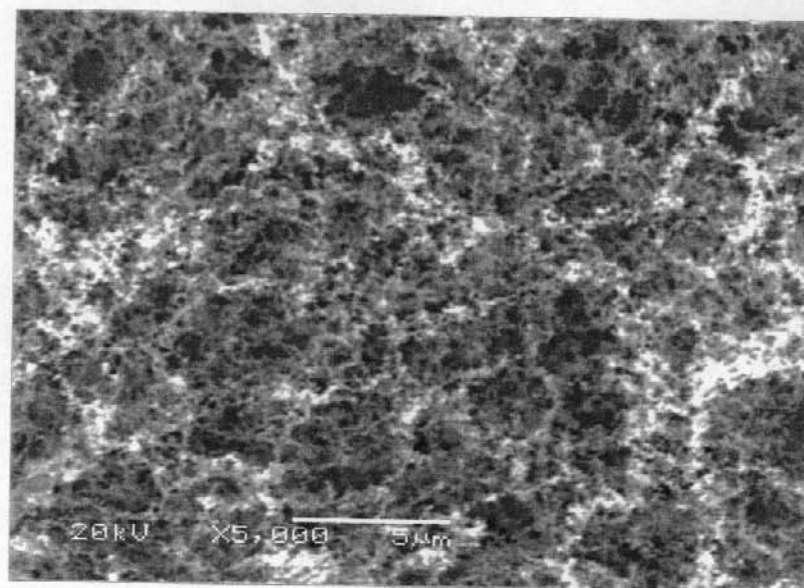


Figura 28. MEV da amostra GLP/ 1-butanol 1,3% – Altura 5,0 cm

A fuligem coletada a 5,0 cm de altura é mostrada na figura 28. A micrografia mostra o mesmo tipo de estrutura já observada para a fuligem coletada a 5,0 cm para a combustão do GLP. A estrutura semelhante a uma esponja e o completo recobrimento do porta amostra não permite associá-la à morfologia das partículas coletadas em alturas inferiores. Embora qualitativamente, considerando-se que o tempo e o fluxo de aspiração de partículas foi mantido constante, pode-se observar que a quantidade de partículas presentes nas diversas regiões da chama, aumenta da região inferior a 2,3 cm, para o topo, em 5,0 cm em função do recobrimento crescente da superfície do porta amostra, o que mostra o aumento da quantidade de partículas em função do aumento da altura de coleta de partículas.

5.3.3 – Mistura GLP/1-butanol 2,9 %

A mistura, GLP/1-butanol foi realizada pela adição de vapor de 1-butanol a partir da câmara de evaporação mantida a 50 °C.

A micrografia mostrada na figura 29, apresenta partículas coletadas a 2,3 cm de altura. As partículas apresentam morfologia arredondada, tamanho médio inferior a 1 μm e estão aglomeradas. A aglomeração das partículas é semelhante à observada para as obtidas na mistura GLP/ 1-butanol 1,3 % (figura 25).

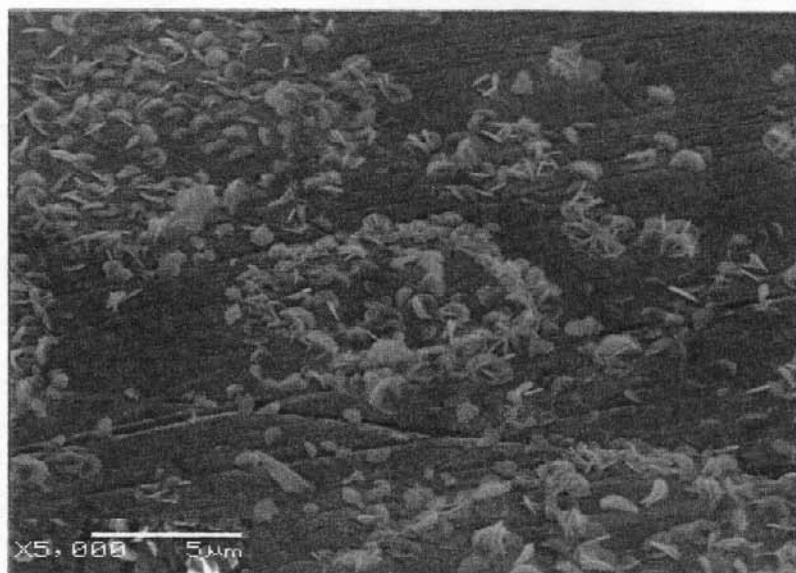


Figura 29. MEV de fuligem: Mistura GLP/1-butanol 2,9 % - Altura de coleta de partículas: 2,3 cm

A figura 30 mostra a micrografia das partículas coletadas a 2,9 cm de altura. Nesta figura a maioria das partículas apresenta uma forma arredondada com tamanho inferior a 1 μm e não mostram a estrutura em forma de flocos como observado em alguns casos anteriores. Observa-se também a presença de partículas isoladas na forma de placas isoladas e finas com tamanho da ordem de 1 μm .

A comparação entre as micrografias das figuras 29 e 30 mostra que a quantidade de partículas presentes na micrografia 30 é muito menor que as presentes na micrografia 29.

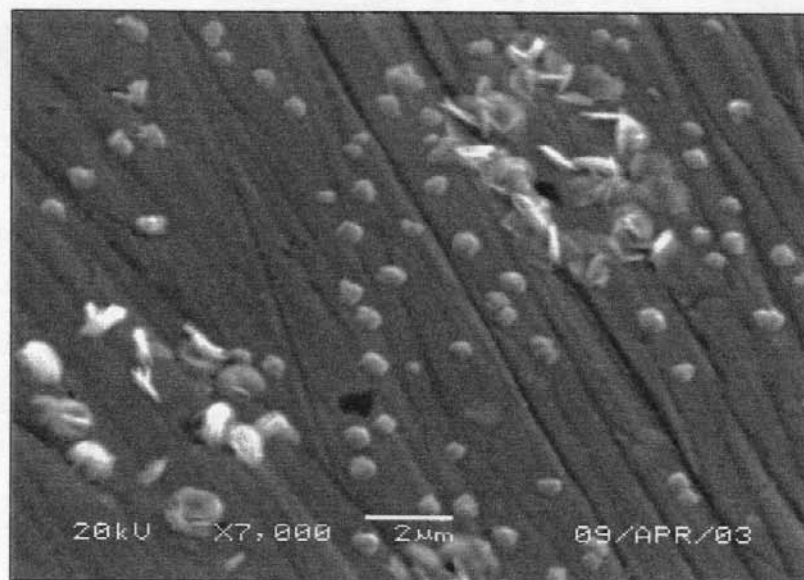


Figura 30. MEV de partículas coletadas a 2,9 cm – Mistura GLP/1-butanol

As partículas coletadas a 5,0 cm não apresentaram nenhuma mudança significativa em relação ao observado para as partículas coletadas a essa mesma altura, para a mistura GLP/ 1-butanol 1,3 %.

5.3.4 – Mistura GLP/1-butanol 8,4 %

As amostras coletadas a 2,3 cm de altura com maior concentração de 1-butanol, como é mostrado na figura 31, apresentam partículas totalmente diferentes das observadas até o momento. As partículas não estão espalhadas pelo porta amostra, mas sim confinadas e aglutinadas numa espécie de invólucro liso. Os aglomerados apresentam-se aderidos à superfície do porta amostra como se, ao colidirem com ele, se encontrassem em um estado pastoso.

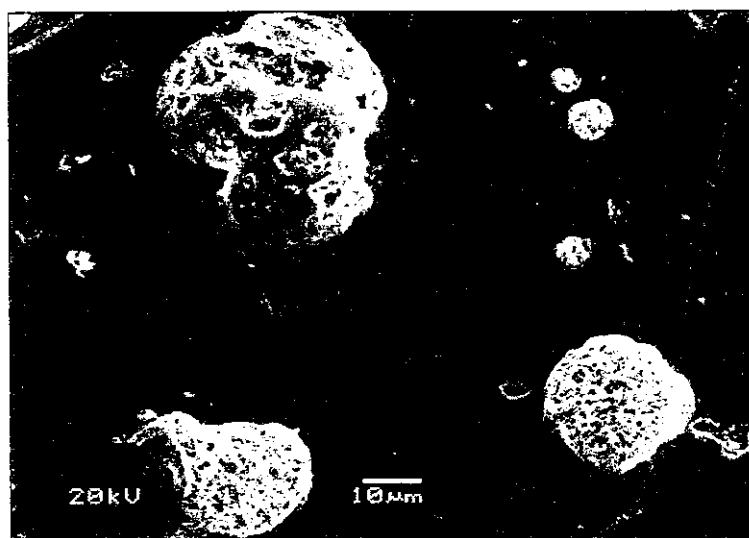


Figura 31. MEV de partículas de fuligem geradas pela queima da mistura GLP/1-Butanol 8,4 % –
Altura 2,3 cm

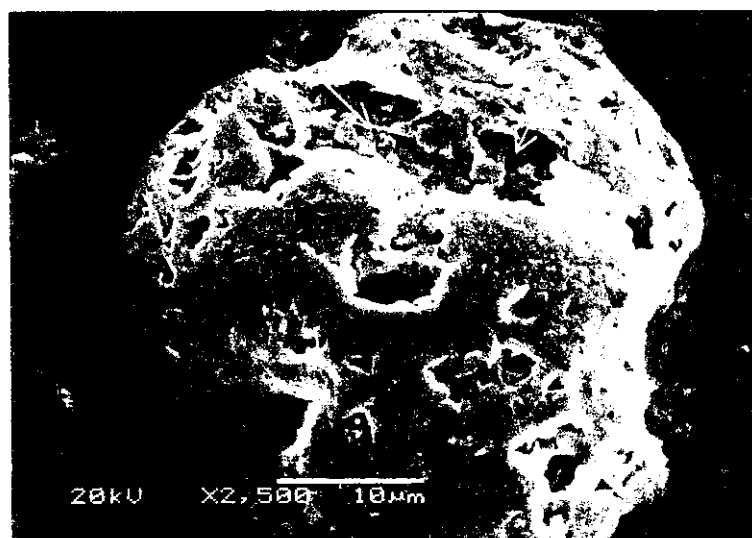


Figura 32. MEV de material particulado coletado na mistura GLP/ 1-butanol 8,4% – Altura 2,3 cm

A figura 32 mostra um detalhe de um dos aglomerados da figura 31. Nota-se claramente que as partículas de morfologia arredondada e em forma de placas finas, identificadas pelas setas na figura 32, estão presentes neste aglomerados presas por um invólucro liso. O tamanho dos aglomerados, em sua maior parte é

maior que $10\ \mu\text{m}$, apesar de serem observados aglomerados menores, como mostrado na figura 31.

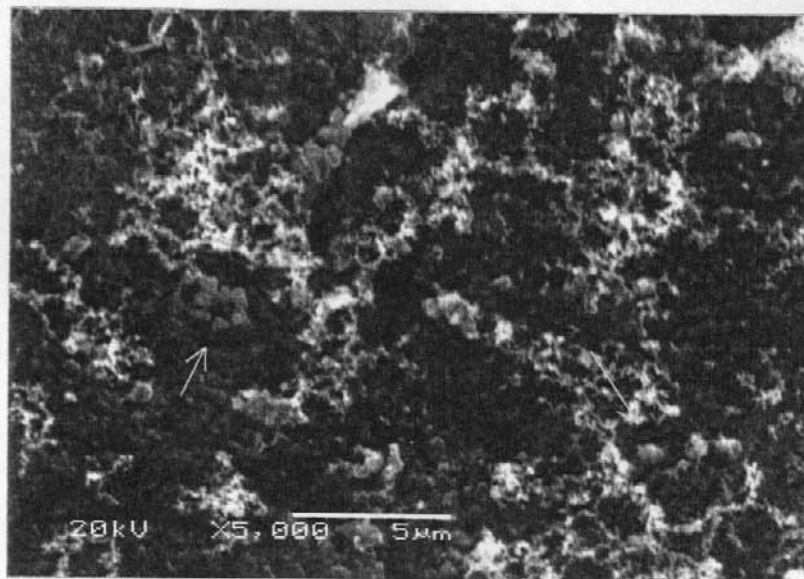


Figura 33. MEV da mistura GLP/1-butanol 8,7 % – Altura de coleta 5,0 cm

A figura 33, mostra a micrografia para as partículas coletadas a 5,0 cm de altura. A mesma forma aglomerada semelhante a uma esponja, já observada para as partículas coletadas a esta altura para a combustão de GLP e das outras misturas GLP/ vapor de 1-butanol é também observada. Porém a observação detalhada sugere que o material está mais compactado que nos outros casos. Outro ponto de destaque é a presença de aglomerados de forma esférica, identificados pelas setas amarelas na figura, com tamanho em torno de $0,5\ \mu\text{m}$ que não estão presentes nas amostras anteriores.

Comparando-se as figuras 22, 25, 29 e 31, que correspondem às micrografias das partículas coletadas a 2,3 cm de altura para as chamas de GLP e de misturas GLP/ 1-butanol a 1,3; 2,9 e 8,4 %, observa-se uma tendência à diminuição da quantidade de partículas presentes, o que indica um dos efeitos da

adição de vapores de combustíveis oxigenados sobre a emissão do material particulado.

A diminuição da quantidade de partículas para a coleta das partículas a 2,3 cm de altura, em função da proporção crescente de 1-butanol, indica uma ação desta adição no mecanismo de formação das partículas de fuligem nesta região da chama.

A comparação das micrografias relativas às partículas coletadas a 2,9 cm para todas as chamas estudadas, figuras 23, 26, 27, 29 e 30, mostram a grande influência do vapor de 1-butanol também no processo de aglomeração das partículas primárias de fuligem, tornando-as mais agregadas e indistinguíveis em muitos casos. O processo de agregação induzido pela adição do vapor de 1-butanol na chama de GLP resulta no crescimento do tamanho dos aglomerados, principalmente para a mistura contendo 8,4 % em 1-butanol, o que desloca este material para a faixa superior de tamanho dos materiais considerados inaláveis, tornando-os menos efetivos como poluentes.

5.3.5 – Mistura GLP/ metanol 2,4 %

A adição de vapor de metanol ao GLP teve por finalidade gerar um conjunto de dados que eventualmente pudessem ser utilizados para a comparação com os resultados obtidos para a adição de 1-butanol. Conforme reportado na “*Introdução*” deste trabalho, para o metanol, foram propostos mecanismos de atuação deste álcool, através da formação de OH na reação de combustão⁽³²⁾ que resulta na diminuição de emissão de material particulado.

A figura 34 mostra as partículas desta mistura coletadas a 2,3 cm de altura para a chama de GLP/ metanol 2,4 %.

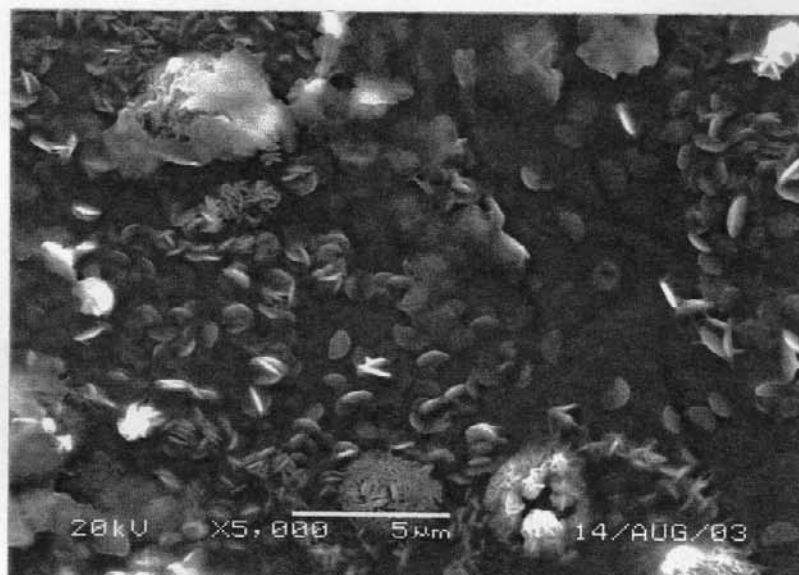


Figura 34. Micrografia de partículas coletadas a 2,3 cm de altura – Mistura GLP/ metanol 2,4%

A micrografia representada pela figura 34 mostra que a superfície do porta amostra está praticamente recoberta por partículas isoladas, arredondadas e na forma de placas com diâmetro em torno de 1 µm. Em pontos isolados da amostra, são observados aglomerados de partículas com cerca de 4 µm de diâmetro nos quais há uma película de recobrimento. As partículas estão aglutinadas impedindo a observação da superfície metálica do porta amostra.

As figuras 35 e 36 mostram as micrografias correspondentes às partículas coletadas a 2,9 cm de altura. Nestas micrografias observa-se novamente o completo recobrimento da superfície do porta amostra por partículas em forma de placas arredondadas com cerca de 1 µm de diâmetro e a presença da película que recobre algumas regiões do porta amostra. O material particulado se apresenta muito aglomerado mostrando que as partículas estão aderidas entre si. A figura 36 mostra um detalhe ampliado da figura 35, no qual se torna evidente a adesão entre as partículas.

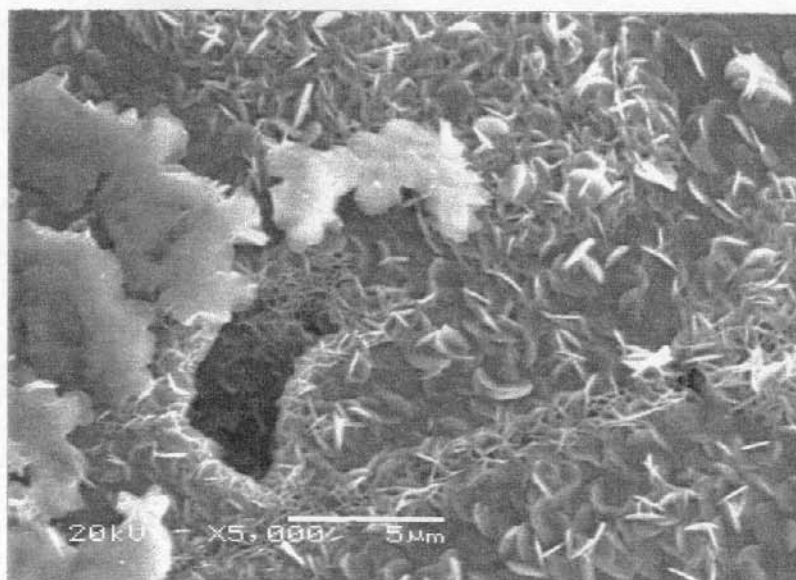


Figura 35. Micrografia da amostra GLP/metanol 2,4 % - Altura de coleta 2,9 cm

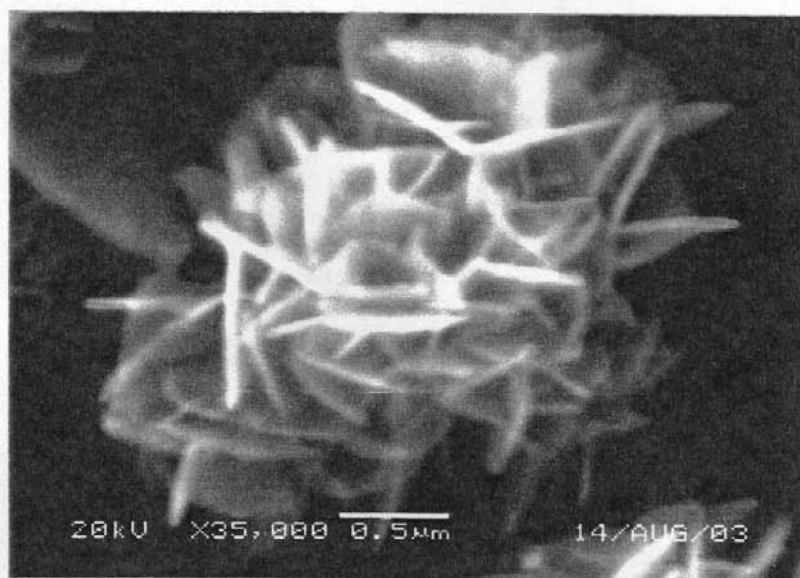


Figura 36. Micrografia da amostra GLP/metanol 2,4 % - Altura de coleta 2,9 cm

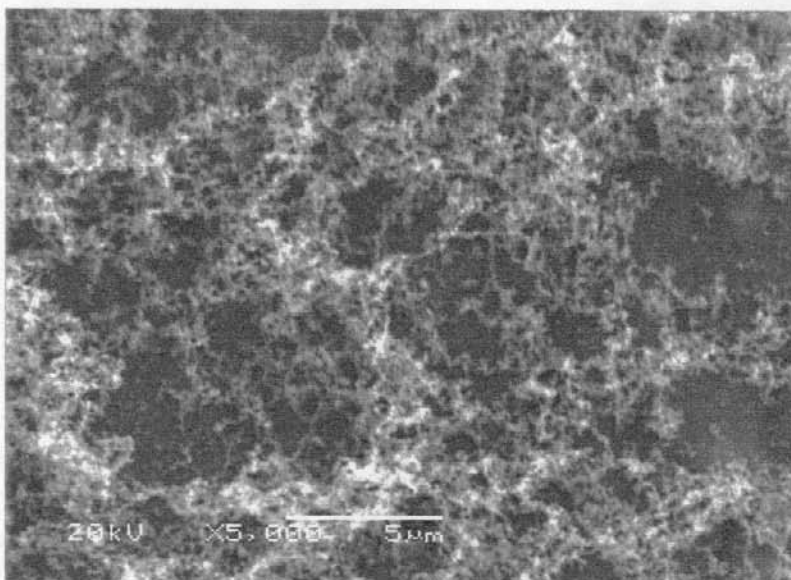


Figura 37. Micrografia da amostra GLP/metanol 2,4 % - Altura de coleta 5,0 cm

A micrografia apresentada na figura 37, para as partículas coletadas a 5,0 cm de altura, mostra novamente o aspecto semelhante a esponja, já observado para partículas coletadas a esta mesma altura para chamas de outras misturas.

A comparação das micrografias, correspondentes às partículas coletadas às diversas alturas nas chamas obtidas na mistura GLP/ metanol 2,4 % mostrou que elas são semelhantes quanto a forma e tamanho àquelas coletadas para algumas das misturas de GLP/ 1-butanol, assim como para GLP puro. Porém, pode-se observar nas amostras coletadas na chama com metanol, que as partículas estão presentes em maior quantidade e que juntamente com as partículas observa-se a presença de um material como um adesivo que as aglutinam. Este fato é mais evidente nas micrografias das figuras 34 e 35.

Uma possível explicação para o observado é que o sistema de coleta de partículas aspira da chama o material particulado existente, juntamente com este outro material que condensa sobre as partículas no interior do sistema de coleta, resultando nas "películas" observadas em vários casos.

Este fato pode ser observado também, em menor escala, para o material particulado aspirado das chamas produzidas com misturas de GLP/ 1-butanol. A presença deste material juntamente com o material particulado parece aglutiná-lo, tornando os aglomerados maiores e coesos, que pode significar que a adição de vapor de álcool pode resultar em um material particulado formado por partículas (aglomerados) com maior diâmetro, o que os tornaria menos prejudiciais como inaláveis.

As considerações feitas para o material particulado formado nas chamas de GLP/ metanol 2,4 % podem ser estendidas para o material particulado, formado a partir das chamas de GLP/ metanol 9,6 %.

5.3.6 – Mistura GLP/ metanol 9,6 %

As micrografias representadas nas figuras 38, 39 correspondem ao material coletado a 2,3 cm e as figuras 40, 41 e 42 correspondem ao material a 2,9 cm de altura da chama da mistura GLP/ metanol 9,6 %.

Em todas as figuras, o material aspirado apresenta aglomerados revestidos por uma película. Os aglomerados são de tamanho maior que 5 μm e o detalhe de uma destas partículas, mostrado na figura 42, evidencia a presença da película de revestimento, como já relatado.

A mistura seguinte foi realizada com a adição de vapores de Metanol na chama, a uma temperatura de 30 °C, que origina uma composição de 9,6 % em metanol.

Esta mistura resultou na formação de partículas totalmente diferentes das anteriores. As partículas em forma de placas arredondadas não são mais observadas. O material de superfície lisa como partículas condensadas, que parecia recobrir a primeira camada de partículas, originados na mistura com menor concentração de metanol, tem presença marcante. As figuras 38 e 39, apresentam partículas coletadas sob a altura de 2,3 cm e não mais mostram a

presença das partículas arredondadas dispersas e agora, um predomínio de espécies de gotas de material particulado recoberto por uma massa condensada de partículas sem limitação física aparente. O que se observa, como na figura 41, é uma placa das partículas muito aglomeradas e fundidas umas às outras.

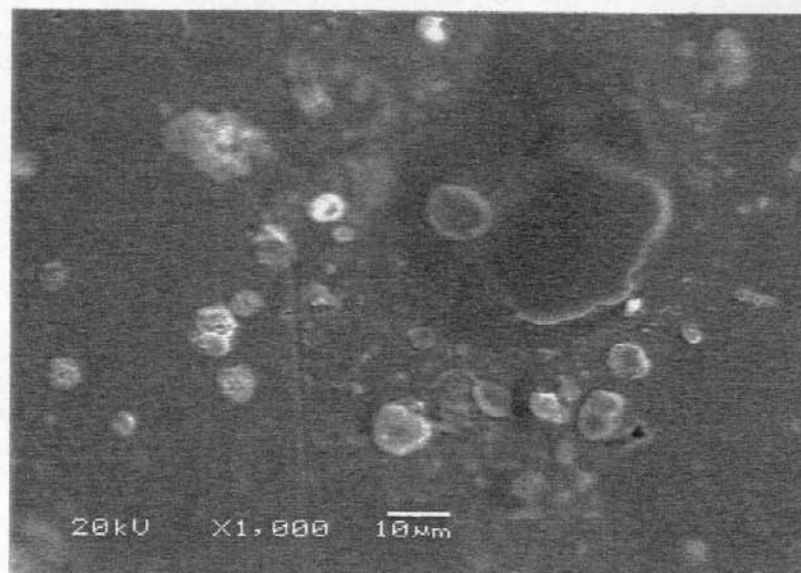


Figura 38. MEV de fuligem da mistura GLP/ metanol 9,6 % – Altura de coleta de partículas 2,3 cm

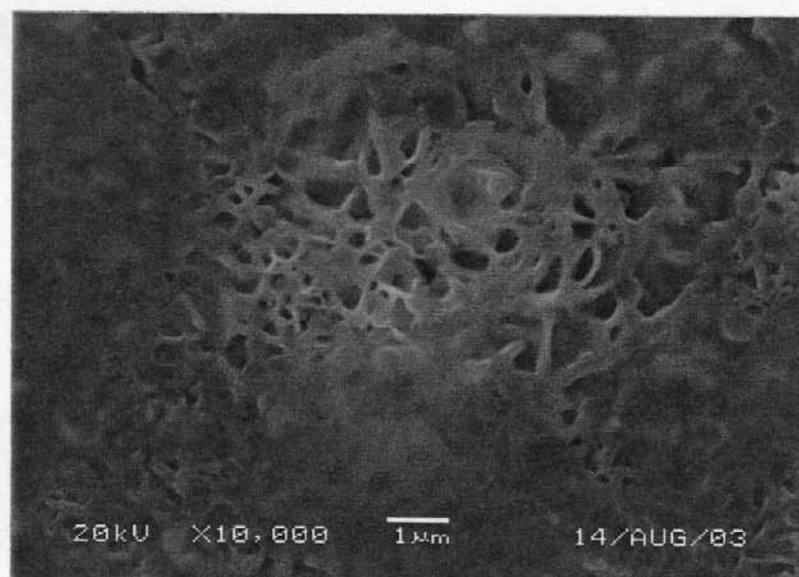


Figura 39. MEV de fuligem da mistura GLP/ metanol 9,6 % – Altura de coleta de partículas 2,3 cm

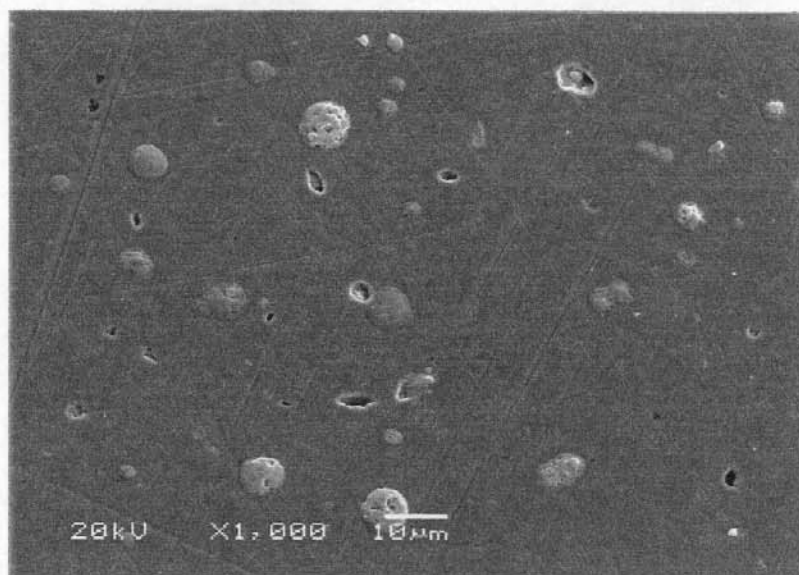


Figura 40. MEV de fuligem da mistura GLP/ metanol 9,6 % – Altura de coleta de partículas 2,9 cm

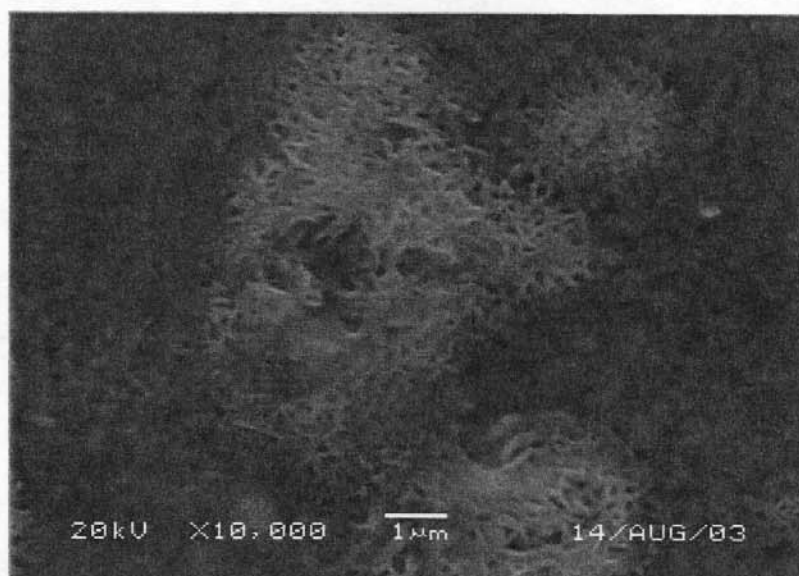


Figura 41. MEV de fuligem da mistura GLP/ metanol 9,6 % – Altura de coleta de partículas 2,9 cm

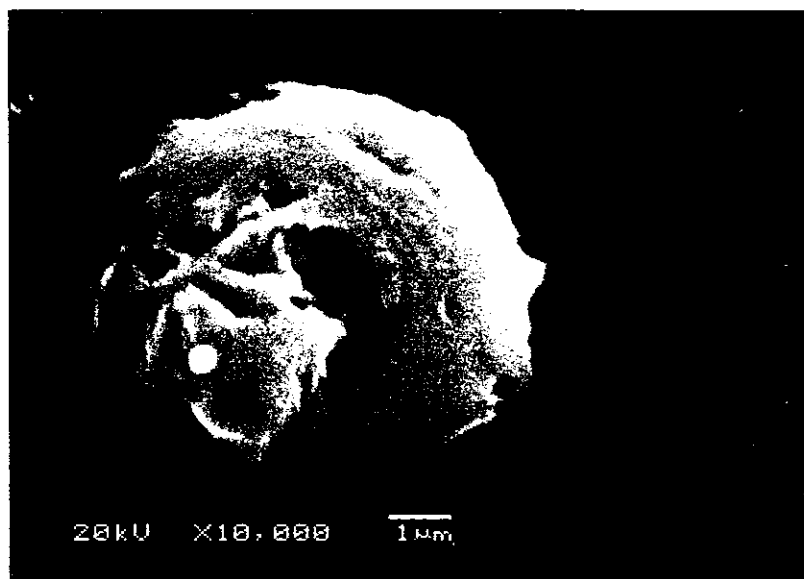


Figura 42. MEV de uma partícula observada na mistura GLP/ metanol 9,6 % - Altura 2,9 cm

A coleta de partículas a 5,0 cm apresentou perfil semelhante à esponja observada para as amostras anteriores.

De um modo geral a comparação entre o material particulado aspirado nas chamas de misturas de GLP/ vapor de álcool, com o material particulado gerado nas chamas de GLP puro, mostrou que no primeiro caso, além das partículas formadas na chama, é formado também algo que contribui para a aglutinação deste material particulado, resultando em aglomerados mais coesos e com tamanho maior que os observados para o material obtido da queima do GLP puro.

Se por um lado o aumento do tamanho dos aglomerados é interessante por diminuir o efeito nocivo destes materiais quando inalados, resta a questão, se eles não apresentam uma significativa quantidade de HPA devido a estas características diferentes.

A resposta a esta questão é o objetivo do próximo capítulo.

5.4 – Determinação de HPA presente no material particulado formado na queima do GLP e na mistura GLP/ vapores de álcool

Como mostrado no Capítulo “Introdução” deste trabalho, HPA são precursores da formação de fuligem em reações de combustão e, devido ao comprovado efeito poluidor deste material, torna-se necessário um controle de sua emissão na atmosfera.

Nesta etapa do trabalho, para avaliar a formação de HPA na combustão de GLP e das diversas misturas GLP/ vapor de álcool, extratos do material particulado gerados na combustão, foram analisados por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) como já descrito. A adição de vapores de álcool ao GLP foi estudada como uma possível forma de controle de emissão de HPA.

A cromatografia líquida de alta eficiência foi utilizada para a separação e identificação dos HPA presentes nos extratos resultantes da extração do material particulado em função da disponibilidade dos equipamentos do Instituto de Química, da adequação da técnica a este tipo de separação e da possibilidade do uso do detector UV-Vis operando seletivamente para aromáticos.

O trabalho de separação e determinação dos HPA presentes nos extratos de materiais particulados gerados em processos de combustão, se iniciou com a definição das condições cromatográficas que resultassem na separação e identificação dos vários componentes da mistura.

Os extratos obtidos apresentaram uma grande complexidade quanto à sua composição, assim a determinação da composição da fase móvel e das condições cromatográficas foi um passo determinante para se obter a resolução desejada dos picos nos cromatogramas.

Os cromatogramas iniciais foram realizados utilizando como fase móvel uma mistura de acetonitrila:água na proporção 70:30, em um procedimento isocrático. Este procedimento foi utilizado para as amostras de extratos de

cenosferas, como relatado no capítulo 4, mostrando-se adequada. Porém, para as amostras dos extratos de materiais particulados gerados na queima do GLP, devido à complexidade dos extratos das amostras, essa composição de fase móvel não promoveu uma boa separação dos compostos presentes, como mostrado nas figuras 43 e 44. Os cromatogramas obtidos apresentaram ainda problemas quanto a reprodutibilidade e retenção de compostos na coluna.

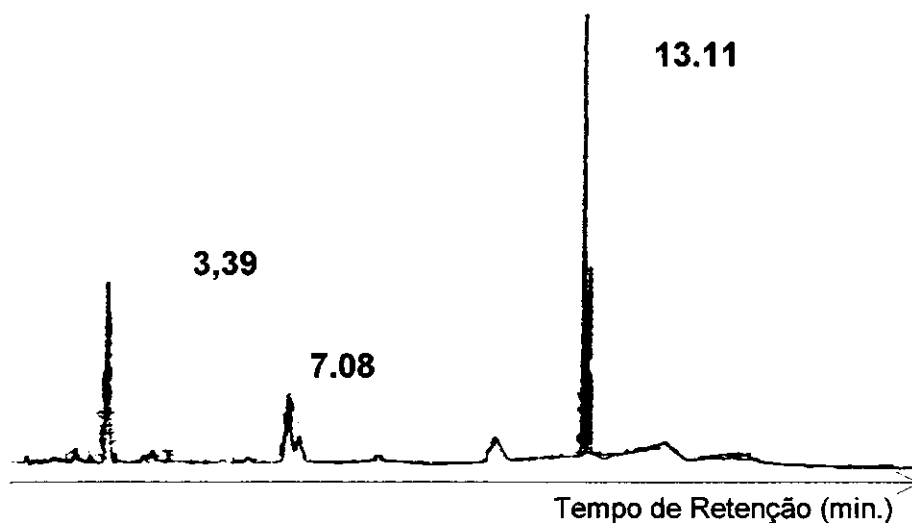


Figura 43. CLAE da mistura GLP/ 1-butanol 8,4 % - Altura de coleta das partículas 2,3 cm –
Atenuação no detector UV-Vis: 64

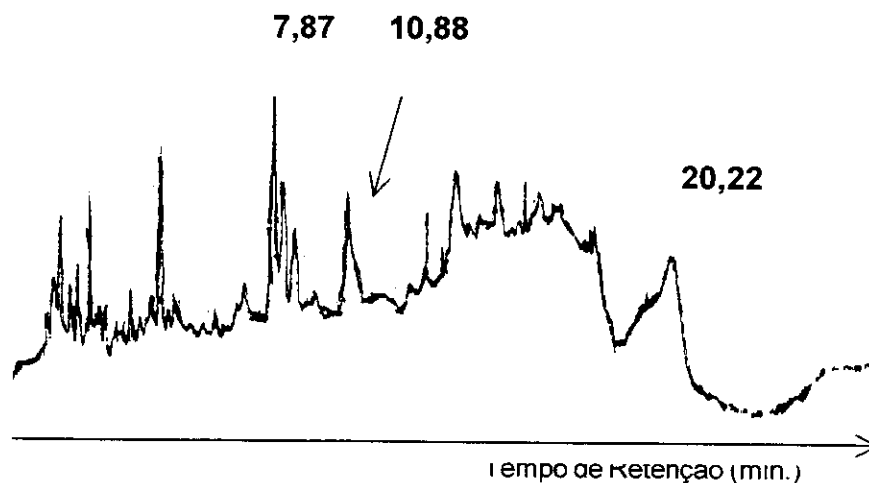


Figura 44. CLAE da mistura GLP/ 1-butanol 8,4 % - Altura de coleta das partículas 2,9 cm –
Atenuação no detector UV-Vis: 64

Para solucionar o problema relativo à falta de reprodutibilidade, novas amostras foram preparadas e extraídas, pois devido ao tempo gasto nos acertos iniciais das condições cromatográficas, elas foram estocadas por um longo tempo. Logo após o término da extração, os extratos foram submetidos à cromatografia, minimizando assim o tempo de estocagem da amostra.

Para esta série de cromatogramas foram mantidas a composição da fase móvel e as condições de fluxo alterando-se apenas a atenuação do detector de UV-Vis de 64 para 2.

As figuras 45 e 46 representam dois cromatogramas dessas novas amostras e a figura 47, o cromatograma de um dos padrões de HPA estocados no laboratório.

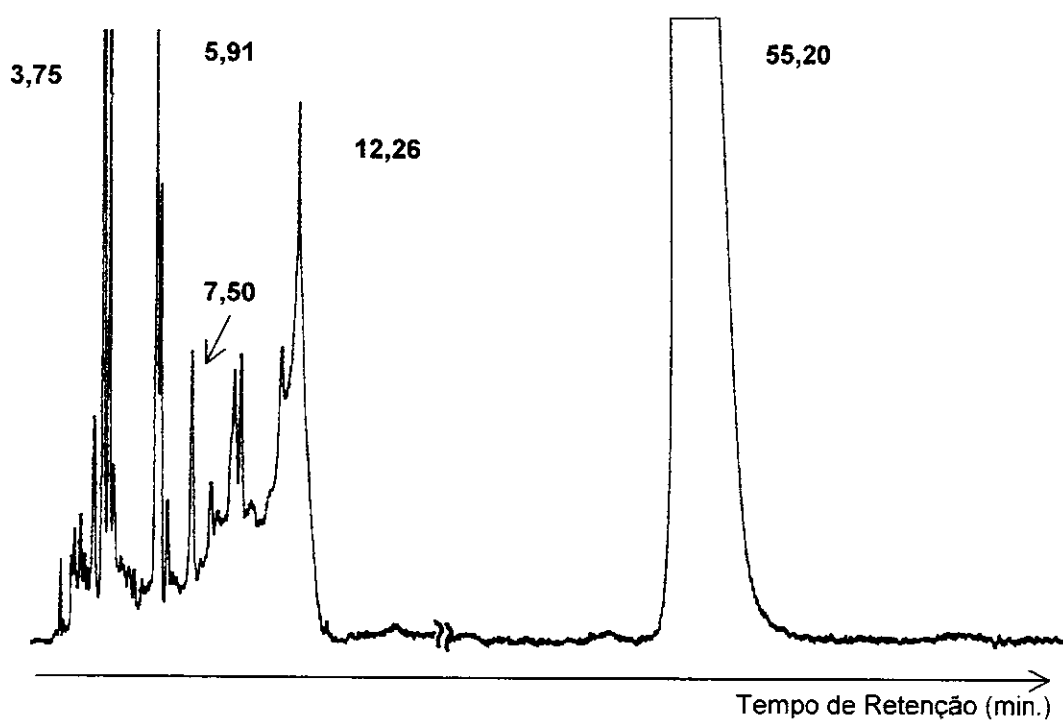


Figura 45. CLAE do extrato de material particulado gerado na queima do GLP, altura de coleta 2,9 cm – Atenuação do detector: 2

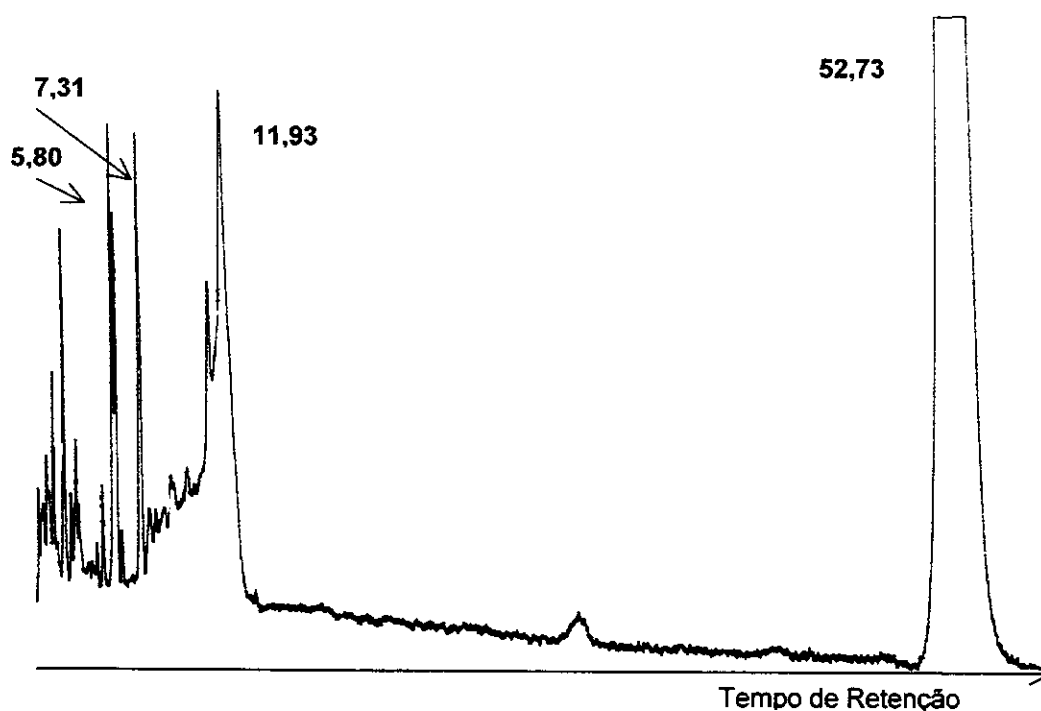


Figura 46. CLAE do extrato de material particulado gerado na queima do GLP, altura de coleta 2,3 cm – Atenuação do detector: 2

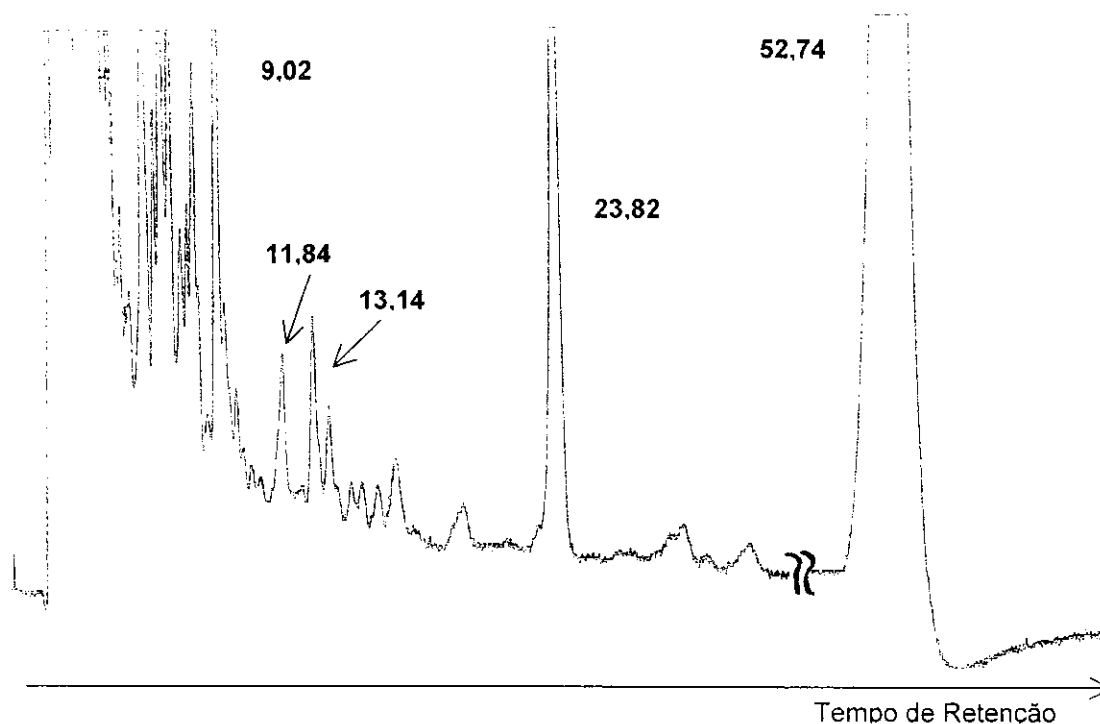


Figura 47. CLAE do padrão de HPA dibenzo -antraceno – Atenuação do detector: 2

Observando os cromatogramas das figuras 45 e 46, nota-se que a mudança na atenuação modificou o perfil do cromatograma que passou a apresentar um número de picos bem maior que o mostrado nas figuras 43 e 44. O pico no tempo de retenção de cerca de 52 minutos mereceu uma atenção especial.

O pico com tempo de retenção em 52 minutos é largo e demasiado intenso para a atenuação empregada, indicando que, possivelmente, a amostra injetada estivesse concentrada demais. Porém a diluição do extrato não resultou na mudança deste comportamento. Por outro lado, no cromatograma representado na figura 47, que corresponde ao padrão dibenzo antraceno dissolvido em metanol, a presença do pico no tempo de retenção de 52 minutos, também era observado.

Estes resultados indicam que poderia estar ocorrendo retenção de compostos na coluna, pois o pico com tempo de retenção de 52 minutos era insensível à diluição, indicando então que a coluna poderia estar danificada, perdendo a capacidade de separação ou que a amostra estava de fato muito concentrada em relação à atenuação.

Para, além de confirmar a presença de aromáticos nas amostras, foi feito um espectro de UV-Vis dos extratos a fim de avaliar a concentração de aromáticos nas amostras,

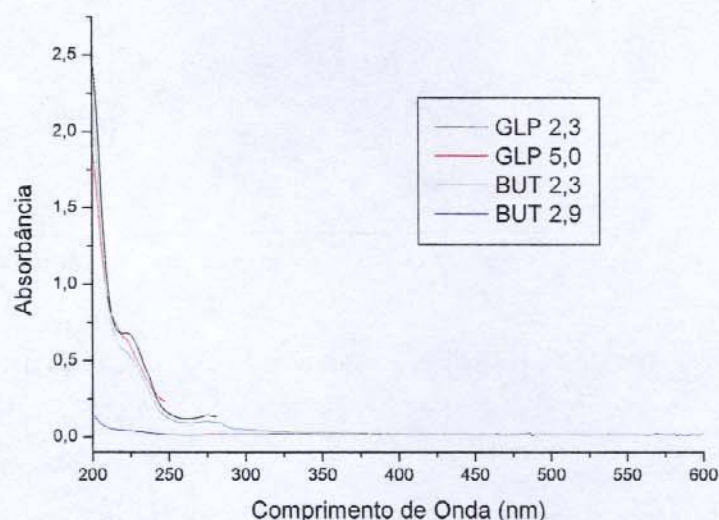


Figura 48. Espectro de UV-Vis de extratos de amostras recém preparadas. **GLP:** amostras de extrato de material particulado gerado na queima do GLP; **BUT:** amostras onde foi adicionado 1-butanol na mistura de queima. Os números representam as alturas, em relação ao queimador, para a coleta das partículas.

A figura 48, mostra o espectro de UV-Vis de quatro diferentes extratos recém preparados. Como se verifica, no comprimento de onda de 254 nm, as amostras apresentam absorbância 0,2, o que indica a presença desta classe de compostos.

Uma vez detectada a presença de aromáticos nas amostras, a coluna foi testada para avaliar se sua eficiência de separação estava sendo mantida. A coluna comercial *Metachem Polaris C18-A* vem acompanhada de uma mistura de padrões formada por uracil, acetofenona, metil-benzoato, tolueno e naftaleno e um cromatograma que mostra a separação destas substâncias com o uso da fase móvel Acetonitrila: Água 60:40.

A figura 49 mostra o cromatograma obtido pela injeção de 20 μL da mistura padrão eluído com a fase móvel acetonitrila: água 70:30.

Como se observa, apesar dos tempos de retenção muito próximos, os componentes da mistura apresentam-se separados. A proximidade entre os tempos de retenção deve-se a maior polaridade da fase móvel utilizada, em relação à polaridade da fase móvel empregada no cromatograma padrão que acompanha a coluna.

O teste com a mistura padrão indicou portanto, que a coluna mantinha a sua eficiência de separação e que os problemas apresentados nos cromatogramas dos extratos de fuligem eram devidos à complexidade de sua composição.

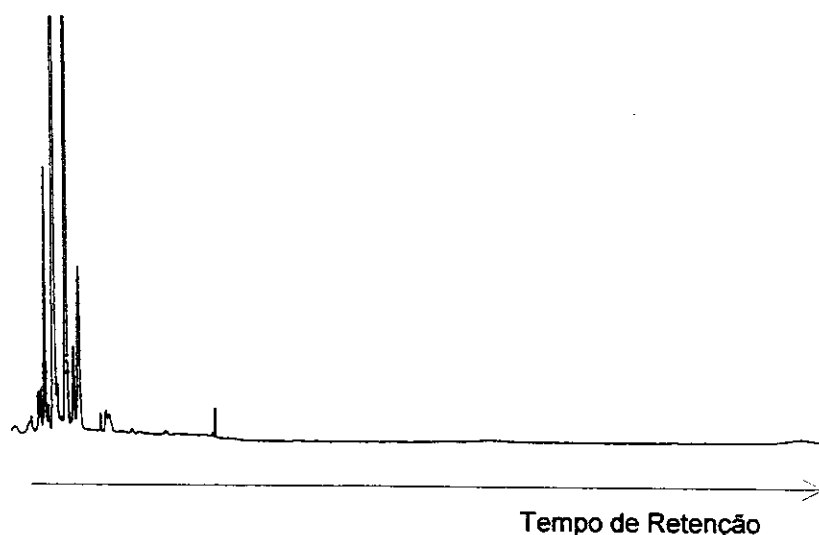


Figura 49. Cromatograma da mistura de padrões da coluna

A alternativa para a melhora na separação dos componentes da mistura, foi o uso de um gradiente de concentração para a fase móvel acetonitrila:água de forma que a concentração inicial da fase móvel acetonitrila: água 50:50, se modificasse para 100 % em acetonitrila após 25 minutos de corrida cromatográfica. O gradiente mostrou-se mais eficiente para a separação de picos durante a corrida cromatográfica.

Assim como realizado para os extratos obtidos do material particulado gerado na combustão do óleo combustível, os tempos de retenção dos picos dos cromatogramas foram comparados aos tempos de retenção de padrões de HPA submetidos a CLAE, sob as mesmas condições de corrida.

As amostras analisadas foram aquelas obtidas na queima do GLP e das misturas GLP/ 1-butanol e GLP/ metanol, todas coletadas a três diferentes alturas em relação ao queimador.

Apesar do uso de gradiente na composição da fase móvel ter resolvido a retenção de compostos na coluna, os cromatogramas obtidos com atenuação do detector eram constituídos de muitos picos, embora de intensidade reduzida quando comparados com os picos mais intensos, o que tornou inviável uma identificação por comparação com os cromatogramas dos padrões de HPA (apesar de serem padrões comerciais, os cromatogramas dos padrões também apresentam muitos picos nas condições cromatográficas utilizadas até esta etapa).

Para permitir a comparação com os padrões de HPA, a atenuação do detector de UV-Vis foi aumentada para 64 e, sob esta atenuação, foi possível identificar, para cada padrão, na maioria das vezes, apenas um pico cromatográfico intenso. Desta forma, os cromatogramas dos extratos foram realizados também com esta atenuação para o detector de UV-Vis.

5.5 – *HPA* presentes nas amostras de extratos de material particulado

5.5.1 – CLAE dos extratos de fuligem gerados na queima do GLP

Os cromatogramas mostrados nas figuras 50, 51 e 52, correspondem aos extratos em hexano para o material particulado gerado na queima do GLP e recolhidos a 2,3; 2,9 e 5,0 cm de altura respectivamente.

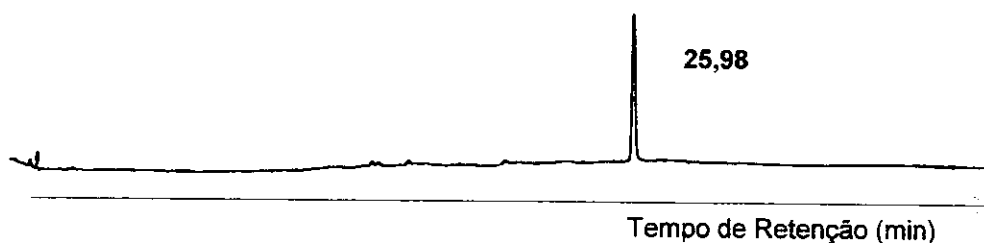


Figura 50. Cromatograma da amostra obtida da queima do GLP, altura 2,3 cm – Fase móvel
Gradiente acetonitrila: água, na composição inicial de 50:50, aos 25 minutos passa a ter
composição 100 % em acetonitrila

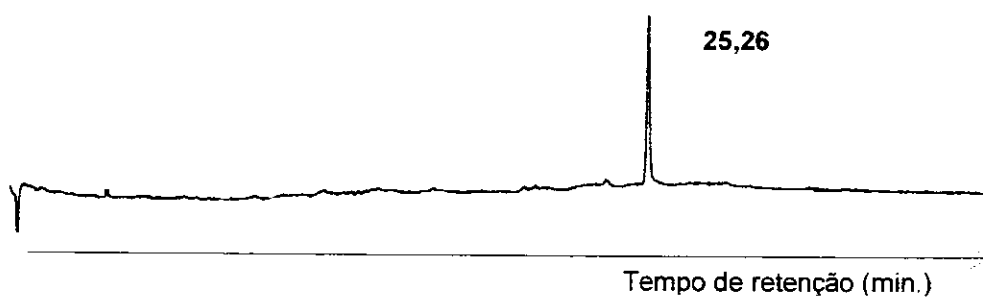


Figura 51. Cromatograma do extrato da amostra obtida da queima do GLP, altura de coleta de partículas: 2,9 cm – Fase móvel gradiente acetonitrila: água

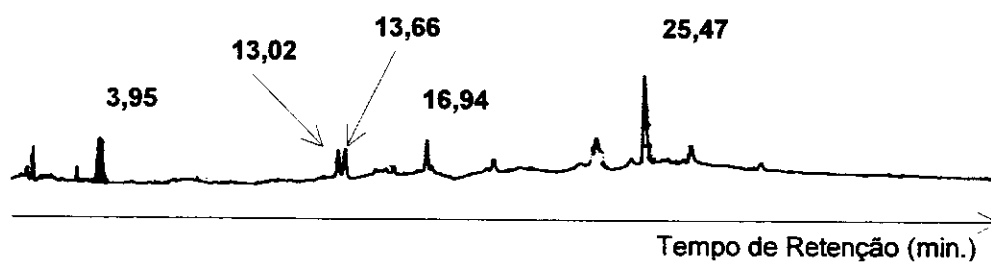


Figura 52. Cromatograma do extrato da amostra obtida da queima do GLP, altura 5,0 cm – Fase móvel gradiente acetonitrila: água

Os cromatogramas mostrados nas figuras 50 e 51 apresentam apenas um pico, com tempo de retenção muito próximo (25 minutos) e com intensidades próximas.

Apesar de não ser possível uma quantificação das substâncias correspondentes aos picos dos cromatogramas, pela metodologia adotada, é possível comparar as suas intensidades de forma qualitativa, pois todas as amostras foram preparadas da mesma forma, ou seja, inicialmente foram adicionados 50 mL do solvente para extração e decorrido o tempo de extração, o volume deste solvente foi reduzido até 4 mL. Para a corrida cromatográfica foram injetados 60 μ L deste extrato. Assim pode-se considerar que os dois extratos apresentam a mesma composição.

O cromatograma do extrato das partículas coletadas a 5,0 cm de altura (figura 52), mostra a presença de muitos picos e uma redução da intensidade do pico com tempo de retenção de 25,4 minutos para, aproximadamente, a metade da observada nos cromatogramas das figuras 50 e 51. A comparação do tempo de retenção deste pico com os tempos de retenção de HPA de padrões cujas corridas cromatográficas foram realizadas sob as mesmas condições, mostra que ele é maior que o tempo de retenção do dibenzo (a,h) antraceno, $C_{22}H_{14}$, padrão com maior número de carbonos que dispúnhamos.

Os outros picos da figura 52, com tempos de retenção em torno de 4,0; 13,0 e 17 minutos, apresentam tempos de retenção semelhantes aos padrões fluoreno e fluoranteno de fórmulas $C_{13}H_{10}$ e $C_{16}H_{10}$ e tempos de retenção de 14,36 e 15,89 minutos, respectivamente.

5.5.2 – CLAE dos extratos de fuligem gerados na queima da mistura GLP/ 1-butanol 1,3 %

Os cromatogramas mostrados nas figuras 53, 54 e 55, foram obtidos pela injeção dos extratos da amostra gerados na queima da mistura contendo 1,3 % em 1-butanol.

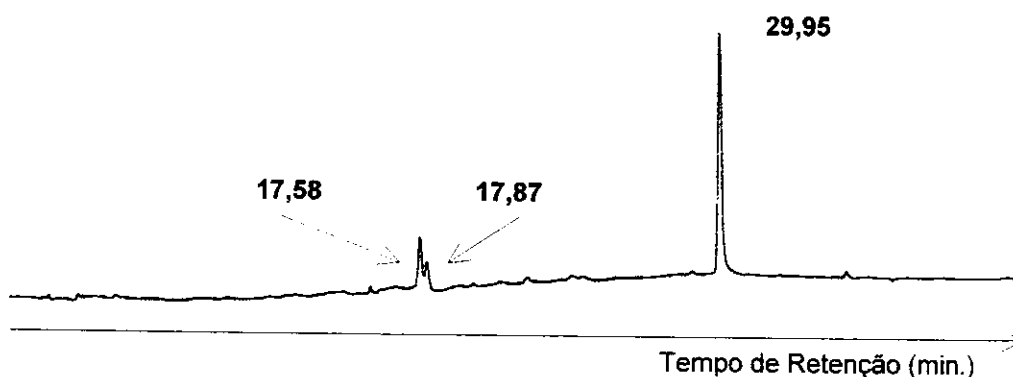


Figura 53. Cromatograma do extrato das partículas geradas na mistura GLP/ 1-butanol a 1,3 % -
Altura de coleta 2,3 cm – Fase móvel: gradiente de Acetonitrila: Água

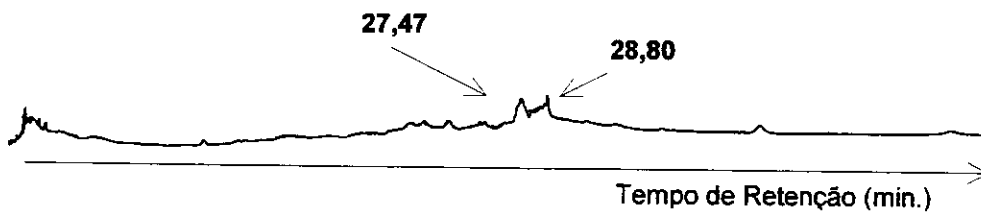


Figura 54. Cromatograma da mistura GLP/ 1-butanol 1,3 % - Altura 2,9 cm

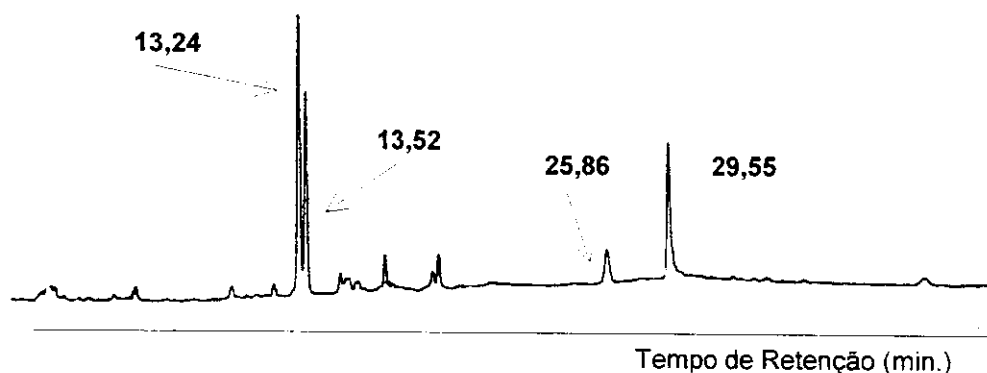


Figura 55. Cromatograma do extrato de material particulado gerado na queima da mistura GLP/ 1-butanol 1,3 % - Altura de coleta 5,0 cm

A figura 53 mostra um pico mais intenso no tempo de retenção de 29,95 minutos e mais dois picos, com tempos de retenção da ordem de 17 minutos. O pico mais intenso e com maior tempo de retenção, pode ser atribuído a HPA com quantidade de carbonos acima de 24 átomos e os de menores intensidades, podem ser comparados ao pico do padrão criseno, que apresenta tempo de retenção em 18,56 minutos e fórmula molecular $C_{18}H_{12}$.

Para o cromatograma de extrato de partículas coletados a uma altura de 2,9 cm, representado na figura 54, observa-se apenas dois picos sobrepostos de intensidades reduzidas com tempos de retenção de 27,47 e 28,80 minutos. Para o extrato destas partículas não foram observados picos de menor tempo de retenção referentes a HPA de menores pesos moleculares.

A figura 55, representa o cromatograma do extrato das partículas coletadas a 5,0 cm de altura onde se nota um maior número de picos em relação às amostras coletadas a alturas menores. Observa-se um pico com tempo de

retenção de 29 minutos, semelhante ao observado para os extratos das partículas coletadas a 2,3 e 2,9 cm de altura, assim como um conjunto de outros picos.

Dos padrões de HPA disponíveis, apenas o fluoreno, com tempo de retenção de 14,5 minutos e fórmula molecular $C_{13}H_{10}$ e antraceno, com tempo de retenção 15,6 minutos e fórmula $C_{14}H_{10}$, podem ser comparados aos picos mais intensos, com tempo de retenção em torno de 13 minutos.

A comparação dos cromatogramas dos diversos extratos mostra que as partículas coletadas a 5,0 cm de altura apresentam uma quantidade maior de compostos aromáticos extraíveis.

5.5.3- Mistura GLP/1-butanol 2,9 %

As figuras 56, 57 e 58, mostram os resultados obtidos para a CLAE dos extratos de material particulado gerado na queima da mistura GLP/ 1-butanol 2,9%.

Os cromatogramas das figuras 56 e 57, correspondentes às amostras coletadas a 2,3 e 2,9 cm de altura apresentam um único pico bastante intenso e resolvido, no tempo de retenção de 25,10 minutos, o que novamente pode ser atribuído à HPA com mais de 5 anéis e 22 átomos de carbono.

O cromatograma mostrado na figura 58 corresponde à amostra coletada a 5,0 cm de altura e mostra um pico, também com tempo de retenção de 25,58 minutos porém, considerando-se que o volume final de todos os extratos foi de 4 ml e assim como a massa de material extraído foi semelhante para todos eles, pode-se propor que a quantidade de compostos aromáticos é menor para este extrato, mostrando um comportamento oposto ao observado para os extratos de material coletados a 2,3 e 2,9 cm de altura.

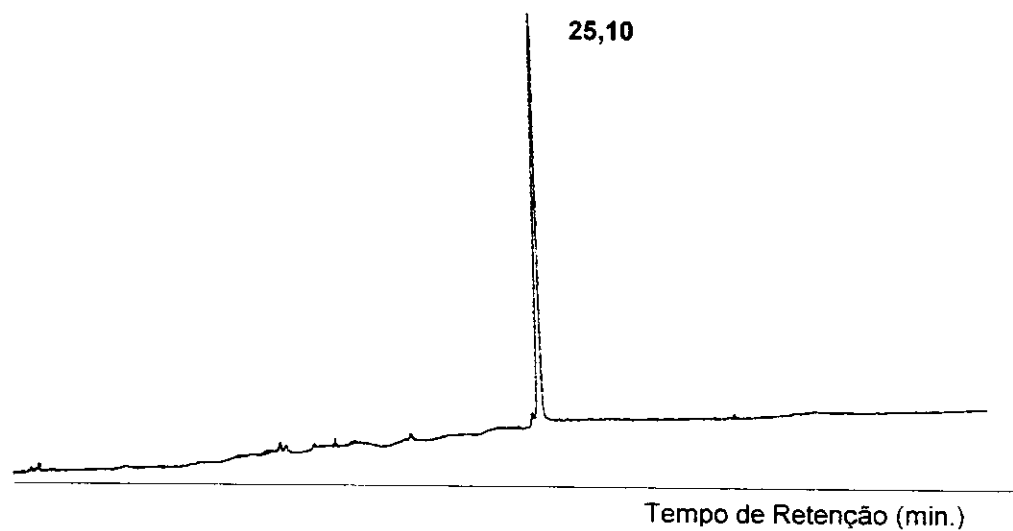


Figura 56. CLAE do extrato da amostra GLP/ 1-butanol 2,9 % - Altura de coleta 2,3 cm

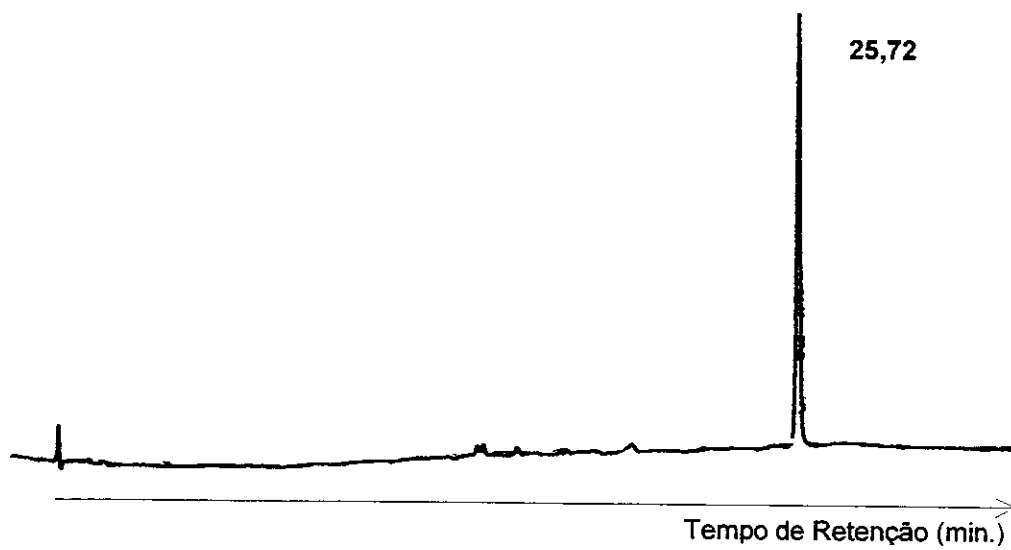


Figura 57. Cromatograma do extrato da mistura GLP/ 1-butanol 2,9 % - Altura 2,9 cm

Comparando-se esta mistura à anterior, com 1,3 % em 1-butanol, pode-se dizer que o aumento na quantidade de álcool atuou na forma de diminuir os HPA de menor peso molecular (aqueles contendo até 14 carbonos), evidenciado pela não presença de picos com tempo de retenção menores que 20 minutos.

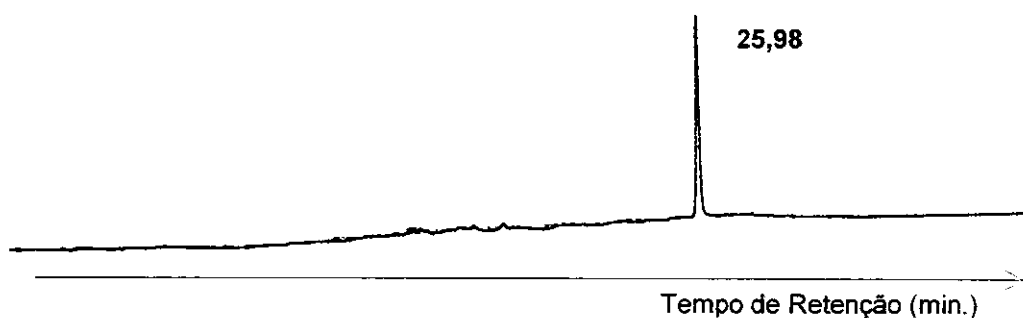


Figura 58. Cromatograma da mistura GLP/ 1-butanol 2,9 % - Altura 5,0 cm

5.5.4 - Mistura GLP/ metanol 2,4 %

A mistura GLP/ metanol 2,4 % foi obtida adicionando-se vapores de metanol confinados na câmara de vaporização do álcool mantida à temperatura ambiente.

A figura 59, é o cromatograma obtido para o extrato de material particulado gerado na queima desta mistura e coletado a uma altura de 2,3 cm a partir da boca do queimador. Como se observa, trata-se de um cromatograma no qual se nota apenas a presença de um pico largo e de intensidade muito reduzida com

tempo de retenção de 28,24 minutos, que pode corresponder, aos HPA de cerca de 5 anéis, mas que nesse caso apresentam-se em uma concentração muito baixa.

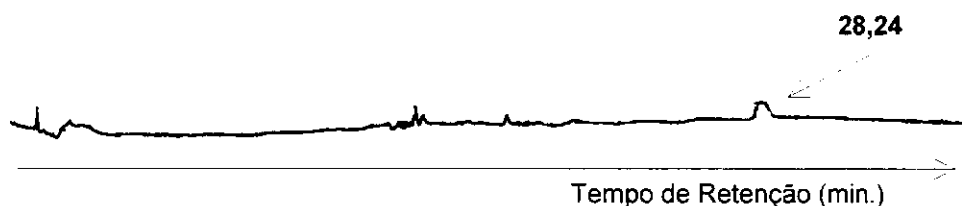


Figura 59. CLAE da amostra GLP/ metanol 2,4 % - Altura de coleta 2,3 cm

A figura 60 por sua vez mostra o cromatograma do extrato da mesma mistura coletada a 2,9 cm de altura. Esta figura apresenta dois picos com áreas bastante pequenas. O pico com tempo de retenção em 25,95 minutos pode ser atribuído aos HPA com alto peso molecular e cerca de 22 carbonos, que também aparece na figura 59.

Os picos com tempo de retenção de 14,91 minutos esta sobreposto a um outro, com tempo de retenção muito próximo. Este tempo de retenção se assemelha muito ao tempo de retenção do padrão Fluoreno, com 3 anéis e 13 átomos de carbono.

A figura 61 mostra o cromatograma da amostra coletada a 5,0 cm de altura. Neste cromatograma são observados picos com maiores intensidades e áreas relativas se comparados às amostras anteriores, desta mistura. Além do pico atribuído a HPA no tempo de 25 minutos, tem-se ainda, na região de 15 a 17 minutos alguns picos que apresentam tempo de retenção em torno de 15,86

minutos, e podem, ser comparados, segundo a tabela de padrões a HPA, com 14 a 16 átomos de carbono e de 3 a 4 anéis.

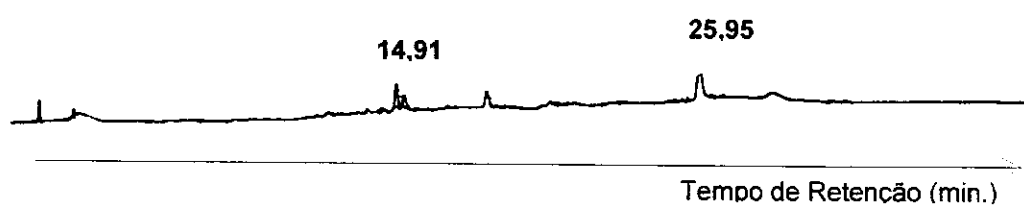


Figura 60. Cromatograma da mistura GLP/ metanol 2,4 % - Altura de coleta 2,9 cm

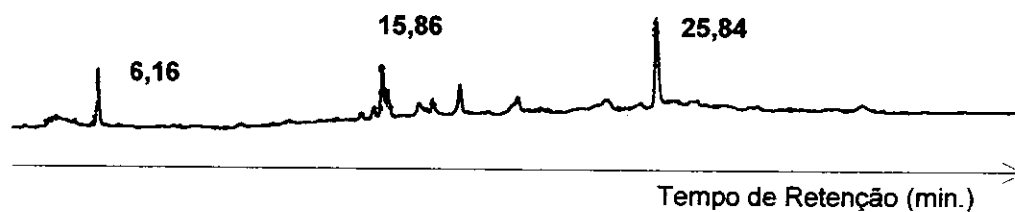


Figura 61. Cromatograma da mistura GLP/ metanol 2,4 % - Altura de coleta 5,0 cm

Os resultados demonstram que esta mistura foi bastante eficiente na redução de HPA, porque os cromatogramas das amostras coletadas nas diversas alturas para esta mistura mostraram picos menos intensos quando comparados aos cromatogramas de outras amostras. Onde se esperava mesmo uma maior concentração de aromáticos é que se obteve maiores registros, porém já é possível observar uma enorme diferença, quando se compara com os cromatogramas obtidos do material particulado gerados apenas na queima do GLP (figuras 50, 51 e 52)

5.5.5- Mistura GLP/ metanol 9,6 %

A mistura cuja concentração de metanol é 9,6 %, foi realizada mantendo-se os vapores de metanol à temperatura de 30 °C. As figuras 62, 63 e 64, apresentam respectivamente, os resultados dos cromatogramas dos extratos das partículas coletadas a 2,3; 2,9 e 5,0 cm de altura.

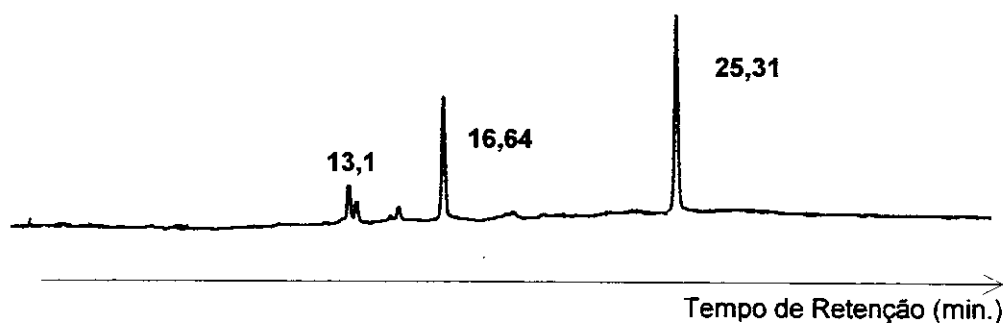


Figura 62. CLAE da mistura GLP/ metanol 9,6 % - Altura de coleta 2,3 cm

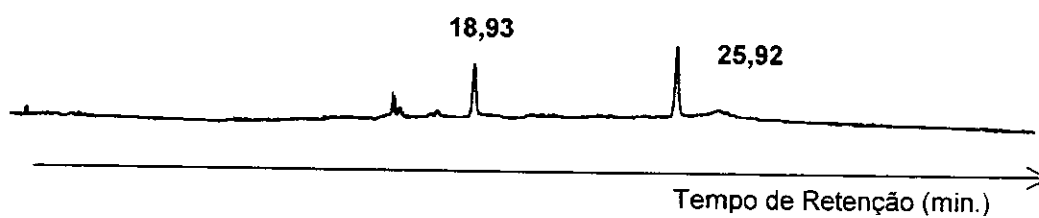


Figura 63. CLAE da mistura GLP/ metanol 9,6 % - Altura de coleta 2,9 cm

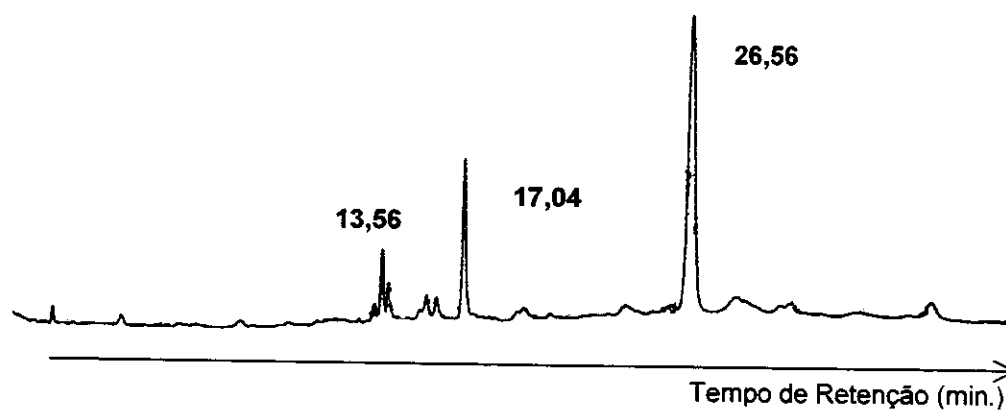


Figura 64. CLAE da mistura GLP/ metanol 9,6 % - Altura de coleta 5,0 cm

Para a amostra coletada a 2,3 cm o cromatograma representado na figura 62, mostra a presença de dois picos mais intensos e um conjunto de picos bem menos intensos. O pico com tempo de retenção em 25,31 minutos, pode ser comparado ao padrão de HPA com 22 carbonos e os picos com tempos de retenção 16,64 e 13,1 minutos, podem ser comparados a padrões de HPA contendo 12 a 16 átomos de carbono.

A comparação do cromatograma da figura 62, para o material particulado coletado a 5,0 cm para esta mistura, com o cromatograma representado na figura 59, para o material coletado a esta mesma altura mas para a mistura GLP/ metanol 2,4 %, mostra que a quantidade de aromáticos no material particulado formado na combustão da mistura mais rica em metanol, aumenta consideravelmente.

No cromatograma da figura 63, para o material coletado na altura de 2,9 cm é possível observar uma diminuição tanto das intensidades quanto das quantidades de picos, quando comparados à figura 62. Nesta altura de coleta observam-se apenas dois picos, o primeiro com tempo de retenção de 25,92 minutos e um segundo no tempo de 18,93 minutos, o que pode representar apenas a presença de uma mistura de HPA com, no mínimo 18 carbonos e de 4 a 5 anéis aromáticos.

A figura 64, que apresenta o cromatograma desta mistura coletada a 5,0 cm de altura, volta a apresentar maior quantidade e intensidade de picos como ocorreu para o material particulado coletado a 2,3 cm de altura. Os picos com tempos de retenção 26,56; 17,04 e 13,56 minutos podem ser associados aos padrões de HPA com cerca de 22, 18 e 12 carbonos, respectivamente. O pico com tempo de retenção em 13,56 minutos apresenta picos sobrepostos, o que pode representar uma mistura de HPA.

Comparando-se as misturas onde o metanol foi adicionado, verifica-se que os melhores resultados de redução de compostos aromáticos foram obtidos na mistura de menor concentração de álcool. Mesmo para o pico comparado aos padrões de HPA contendo 22 carbonos e presente na maioria das amostras com

tempo de retenção de cerca de 25 minutos, observa-se, para todas as alturas de coleta, um pico com intensidade muito pequena o que pode ser relacionado a uma concentração também muito baixa deste aromático.

Como se observou, a adição de álcoois ao combustível muda sensivelmente o material particulado obtido, quanto a sua forma e tamanho das partículas, assim como a composição dos extratos deste material particulado.

Para averiguar se a adição de vapores de 1-butanol ou metanol em todas as misturas estudadas poderia ter um efeito significativo na razão C/O em relação a razão C/O da chama de GLP, o valor desta razão foi recalculado para as misturas GLP/ vapor de álcoois e são mostrados na tabela 4.

Tabela 4. Razão C/O para as diferentes misturas

Mistura / Composição	Razão C/O
GLP	1,07
GLP/ 1-butanol 1,3 %	1,08
GLP/ 1-butanol 2,9 %	1,09
GLP/ Metanol 2,4 %	1,07
GLP/ Metanol 9,6 %	1,08

Na tabela 4, nota-se que as misturas tornam-se ligeiramente mais rica em carbono com a adição de álcool, porém esta diferença é tão pequena que ela não pode ser a responsável pelos resultados obtidos e atribuídos a uma diluição da mistura pelo álcool, como proposto por alguns trabalhos e descrito no capítulo de “Introdução”.

A maior diferença entre as razões encontra-se com o uso do 1-butanol como aditivo, isto se deve ao fato de que a cada 4 átomos de carbono adicionado por mol de butanol, há apenas 1 átomo de oxigênio. O que já não acontece com o metanol, onde é adicionado apenas 1 átomo de carbono e 1 de Oxigênio por mol de metanol queimado.

Torna-se importante resultar, portanto, que a quantidade de álcool adicionada é muito pequena frente às mudanças que ela promove. A adição do álcool, deve mesmo, como proposto por Frenklach, atuar no mecanismo de formação de fuligem, de forma a modificar os radicais inicializadores da formação de HPA o que modifica assim, a formação e a oxidação dessa classe de compostos durante a reação de combustão.

CAPÍTULO 6

6- Conclusões

A associação das análises da morfologia das partículas, por microscopia eletrônica de varredura e de cromatografia líquida de alta eficiência dos extratos do material particulado, permitiu o estudo da formação de material particulado gerado no processo de combustão de GLP e de óleos combustíveis e a avaliação da eficiência do processo de requeima e da adição de álcoois na diminuição da emissão desse compostos aromáticos para a atmosfera.

Estes estudos permitiram ainda avaliar as variações de morfologia e da quantidade de HPA presentes nas cenosferas, material particulado gerado na queima de óleos combustíveis com tamanho entre 10 a 50 μm e contendo compostos inorgânicos dos elementos Si, Al, S, K, Fe, Ni, Cu e V e a quantidade de HPA gerado no processo de combustão que formam este material particulado.

Estes estudos permitiram também estabelecer que o processo denominado requeima, utilizado em sistemas industriais como recurso para diminuição de

emissão de NO_x na atmosfera também resulta na diminuição da quantidade de HPA formado apesar de gerar maior quantidade de material particulado.

Este trabalho estudou, para as partículas de fuligem geradas na queima de combustíveis em fase gasosa, nesse caso o GLP, a morfologia das partículas e a quantidade de HPA nelas presentes em três regiões diferentes da chama.

O material particulado coletado na combustão do GLP puro, na região de 2,3 cm de altura apresentaram a forma de placas arredondadas com cerca de 1 μm de diâmetro e 0,1 μm de espessura.

As partículas coletadas nas zonas da chama nas quais as partículas primárias sofrem oxidação e aglomeração (2,9 cm) mostraram a forma de agregados esféricos e de agregados semelhantes a uma esponja nas regiões superiores da chama (5,0 cm).

O estudo da adição de vapores de 1-butanol e metanol ao GLP resultando em misturas de diversas composições também mostrou a influência destas substâncias no processo de formação da fuligem, tanto quanto no aspecto morfológico das partículas assim como na quantidade de compostos aromáticos formados na combustão destas misturas.

As partículas obtidas pela adição de 1-butanol, apresentaram tamanho de 1 μm para a coleta a 2,3 cm, mas crescem até cerca de 5 μm com o aumento na altura de aspiração de partículas na chama. As partículas formam aglomerados em forma de flocos. O aumento da concentração do álcool resulta na formação de uma película que reveste as partículas, revestindo-as completamente para a mistura contendo 8,4 % de 1-butanol.

Um aumento da concentração de 1-butanol na mistura resultou na diminuição de aromáticos. Os tempos de retenção dos picos nos cromatogramas dos extratos destes materiais particulados, quando comparados aos padrões de HPA mostram que eles correspondem a HPA de 22 átomos de carbono, comparáveis aos dos padrões benzo(b)fluoranteno e dibenzo (a,h) antraceno.

O material particulado, gerado com a adição do metanol e coletado nas alturas de 2,3 e 2,9 cm, possui tamanho de cerca de 10 μm , formato circular e não se aglomera como o gerado na queima da mistura GLP/1-butanol. As partículas

formadas na região de 5,0 cm de altura mantêm as características de esponja descritas para esta altura de coleta durante a queima do GLP e da mistura GLP/ 1-butanol.

A adição do metanol também diminuiu a concentração de HPA presentes nos extratos obtidos, para as diversas alturas, obtendo-se melhores resultados na mistura de menor concentração de metanol. Os tempos de retenção podem novamente ser comparados aos padrões de HPA de cerca de 22 átomos de carbono.

Este estudo assim, permite concluir que a adição de álcool a combustíveis gasosos diminui a quantidade de HPA adsorvido, que são os precursores da formação de fuligem, visto que, também diminuem a quantidade de material particulado emitido.

CAPÍTULO 7

7- Referência Bibliográfica

- (1) Proceeding of the First Symposium on Combustion and the Second Symposium on Combustion; the Combustion Institute, Pittsburgh, 1 (1928 e 1937).
- (2) Chomiak, J.; *Combustion, a Study in Teory, Fact ans Aplication*; Gordon and Breach Science Publishers, Monteraux, 1990, p.1-5, 23-29.
- (3) Lewis, B.; Elbe, Guenthee von.; *Combustion, Flames and Explosion of Gases*; Combustion and Explosives Research Inc.; Academic Press; Pittsburgh , 1987, p.X.
- (4) Zimmermann, R. ; Van Vaeck, L.; Davidovic, M.; Adams, F.; *Environmental Science & Technology*, **2000**, 34, 4780.
- (5) Vasconcellos, P.C.; Artaxo, P.E.; Ciccioli P.; Brancaleoni E.; Frattoni, M.; *Química Nova*, **1998**, 21, 385.
- (6) Hichter, H.; Howard, J.B.; *Progress in Energy and Combustion Science*; **2000**, 26, 565.
- (7) Dockery, D.W.; Pope, C.A.; *Annu. Rev. Public Health*; **1994**, 15, 107.
- (8) Haynes, B.S.; Wagner, H.Gg.; *Prog. Energy Combust. Sci Technol.*; **1981**, 7, 229.

- (9) Rogge, W.F.; Hildemann, L.M.; Mazurek, M.A.; Cass, R.G.; *Environ. Sci. Technol.*; **1993**, 27, 2736.
- (10) Mastral, A.M.; Callén, M.S.; *Envi. Sci. & Tech.*; **2000**, 34, 3051
- (11) Relatório Anual de Qualidade de Ar do Estado de São Paulo (2001), disponível em www.cetesb.sp.gov.br.
- (12) Heinson, R.J.; Kabel, R.L.; *Sources and Control of Air Pollution*; Prentice Hall; New Jersey, 1999, p. 133, 238-240.
- (13) Puri, I.K.; *Environmental Implications of Combustions Process*; CRC Press; Boca Raton; 1993, p.71-94.
- (14) Hodges, L.; *Environmental Pollution*; Second Edition; Holt, Rinehart and Winston; New York, 1977, p.52-55.
- (15) Gallorini, M.; Rizzio, E.; *Fresenius Environmental Bulletin*; **1998**, 7, 7-19.
- (16) Peters, A.; Wichmann, H.E.; Tuch, T.; Hunrich, J.; Heyder, J.; *Am. J. Respir. Crit. Care Medicine*, **1997**, 155, 1376.
- (17) Kleeman, M.J.; Cass, G.R.; *Environ. Sci. Technol.*, **2001**, 35, 4834.
- (18) Dickhut, R.M.; Canuel, E.A.; gustafson, K.E.; Liu, K.; Arzayus, K.M.; Walker, S.E.; Edgecombe, G.; Gaylor, M.O.; MacDonald, E.H.; *Sci. Technol.*; **2000**, 34, 4635.
- (19) Handa, T.; Kato, Y.; Yamamura, T.; Ishii, T.; *Environ. Sci. Technol.*; **1980**, 14, 416.
- (20) Lopes, W.A.; Andrade, J.B.; *Química Nova*; **1996**, 19, 497.
- (21) Taylor, R.A.; Burgess, A.R.; *Fuel Science & Technology*, **1988**, 6, 43.
- (22) Sergienko, I.A.; Florke, A.V.; Shevchuk, V.G.; *Combustion, Explosion and Shock Waves*; **2000**, 36, 187.
- (23) Clague, A.D.H.; Donnet, J.B.; Wang, T.K.; Peng, J.C.M.; *Carbon*; 1999, 37, 1553.
- (24) Calcote, H.F.; *Combustion and Flame*; **1981**, 42, 215.
- (25) Revisão sobre óleos combustíveis ultraviscosos, realizado pelo IPT (Instituto de Pesquisa Tecnológica de São Paulo) (2002)
- (26) Wang, H.; Frenklach, M.; *Combustion and Flame*; **1997**, 110, 173.

- (27) Frenklach, M.; Clary, D.W.; Gardiner, W.C.; Jr.; and Stein, S.E.; *Twenty-First Symposium (International) on Combustion*, the Combustion Institute, Pittsburgh, **1986**, 1067.
- (28) Cole, J.A.; Bittner, J.D.; Longwell, L.P.; Howard, J.B.; *Combustion and Flame*; **1984**, 56, 51
- (29) Appel, J.; Bockhorn, H.; Frenklach, M.; *Combustion and Flame*; **2000**, 121, 122.
- (30) Richter, H.; Grieco, W.J.; Howard, J.B.; *Combustion and Flame*; **1999**, 119, 1.
- (31) Ni, T; Gubta, S.B.; Santoro, R.L.; *Twenty-Fifth International Symposium on Combustion*, The Combustion Institute, Califórnia, **1994**, 585
- (32) Puri, R.; Santoro, R.J.; Smyth, K.C.; *Combustions and Flame*; **1994**, 97, 125.
- (33) Fenimore C.P.; Jones, G.W.; *J. Phys. Chem.*; **1967**, 71, 593.
- (34) Neoh, K.G.; Howard, J.B.; Sarofim, A.F.; *Particulate Carbon Formation During Combustion* (D.C. Sieglä and G.W. Smith , Eds.), Plenum, New York, 1981, p.261-282.
- (35) Witzel, L.; Moszkowicz, P.; Otterbein, M.; Muller, A.; Claus, G.; *Rev. Gén. Therm. Fr.*; **1991**, 353, 306.
- (36) Witzel, L.; Moszkowicz, P.; Otterbein, M.; Muller, A.; Claus, G; *Rev. Gén. de Therm. Fr.*; **1995**, 34, 641.
- (37) Witzel, L.; Moszkowicz, P; Claus, G.; *Fuel*; **1995**, 74, 1881.
- (38) Myerson, A.L.; *Fifteen Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, Tokyo, **1974**, 1085.
- (39) Bilbao, R.; Alzueta, M.U.; Millera, A.; Prada, L.; *Fourth International Conference on Combustion Technologies for a Clean Environment*, Lisbon, **1997**, 51.
- (40) Varotsis, N.; Pasadakis, N.; *Ind. Eng. Chem. Res.*; **1997**, 36, 5516.
- (41) Silverstein, R.M.; Bassler, G.C.; Morrill, T.C.; *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*; Editora Guanabara; **1979**, 3ªEd., p. 80-83, 206.

CAPÍTULO 8

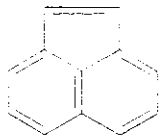
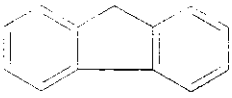
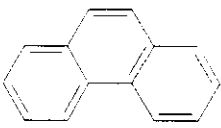
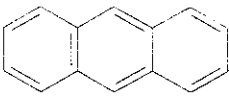
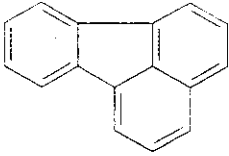
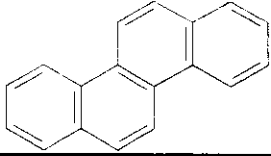
8- Anexos

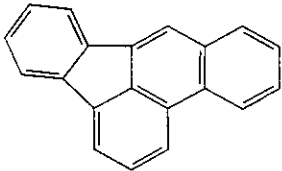
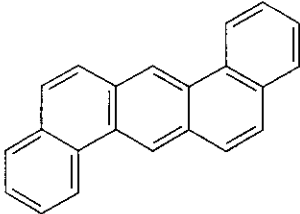
Anexo 1

Para a elucidação dos possíveis HPA presentes nos extratos de material particulado, foram feitos cromatogramas de alguns padrões de HPA, nas mesmas condições das amostras, para que fosse possível a correlação entre os tempos de retenção obtidos para os extratos de cenosferas e de fuligem.

Os tempos de retenção obtidos, bem como as estruturas dos respectivos padrões, estão descritos na tabela 5.

Tabela 5. Estrutura e Dados de Padrões de HPA Utilizados em CLAE

Padrão	Estrutura	Tempos de Retenção (70:30)	Tempo de Retenção (Gradiente)
Naftaleno – C ₁₀ H ₈ MM. 128,17 g/mol		4,69	8,00
Acenaftileno – C ₁₂ H ₈ MM. 152,20 g/mol		5,32	
Acenafteno – C ₁₂ H ₁₀ MM. 154,21 g/mol		6,86	
Fluoreno – C ₁₃ H ₁₀ MM. 166,22 g/mol		6,41	14,36
Fenantreno – C ₁₄ H ₁₀ MM. 178,23 g/mol		7,42	
Antraceno – C ₁₄ H ₁₀ MM. 178,23 g/mol		8,10	15,6
Fluoranteno – C ₁₆ H ₁₀ MM. 202,26 g/mol		9,58	15,89
Criseno – C ₁₈ H ₁₂ MM. 228,29 g/mol		12,21	18,56

Benzo(b)fluoranteno – $C_{20}H_{12}$ MM. 252,23 g/mol		20,98	21,63
Dibenzo (a,h) antraceno – $C_{22}H_{14}$ MM. 278,35 g/mol		24,28	23,39

Anexo 2

Cromatografia por permeação em gel (GPC)

O material particulado gerado na queima de óleos combustíveis com elevada razão C/H foi submetido, também, a alguns estudos diferentes daqueles descritos no corpo principal desta dissertação de Mestrado. Os extratos obtidos em extração por Soxhlet, foram submetidos a técnicas de identificação como cromatografia por permeação em gel, IV e UV-Vis.

Esta parte do trabalho foi realizada em paralelo às análises principais deste trabalho de Mestrado e obtendo-se bons resultados, mas que não foram explorados e podem ser uma boa ferramenta para trabalhos futuros.

Essa técnica foi aplicada a amostras de extrato de material particulado, gerado na combustão de óleos combustíveis, porque a queima do óleo pode gerar uma mistura de materiais alifáticos e aromáticos. O maior propósito deste trabalho foi correlacionar o material particulado com os HPA e, portanto, não era de interesse estudar a presença de compostos de natureza alifática.

➤ Procedimento Experimental

O material particulado obtido da queima do óleo e recebido do IPT foi submetido a extração por Soxhlet durante 24 horas utilizando-se diclorometano como solvente.

O extrato, obtido da extração, foi evaporado e diluído em tolueno e foi separado por cromatografia líquida de alta eficiência, por uma coluna de GPC (Cromatografia de Permeação em Gel) e usando um detector de índice de refração, que permitiu identificar e a seguir separar as frações de interesse, por faixa de massa molar.

As amostras foram injetadas no Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência – GPC LOW, da marca Waters, bomba 510, detector IV/VIS 484, detector IR 410, injetor U6K e software Millennium. A coluna cromatográfica usada foi a Ultratragel 10⁴ A°, 7,8 x 300 nm, também da marca Waters, o solvente foi tolueno para HPLC da marca MERCK.

As condições de corrida foram:

- Volume injetado = 100 µL
- Tempo de corrida = 15 minutos
- Vazão da coluna = 1,0 mL/min
- Temperatura da coluna = 40 °C

➤ Resultados e Discussão

Os testes com a cromatografia de GPC foram feitos apenas para se avaliar o quanto a técnica se aplicaria a futuras determinações, pois este é um método analítico de identificação usado, aqui, como método de separação.

Esta técnica já foi aplicada em outros estudos ⁽⁴⁰⁾, porém usando-se detector de UV-Vis, com a finalidade de se obter informações sobre a concentração de aromáticos total na amostra, e não com a finalidade de separar frações aromáticas de frações alifáticas, como nesse trabalho, que utilizou detector de índice de refração.

Devido a grande diferença entre as massas molares e tamanhos de moléculas entre compostos alifáticos e aromáticos, e por esses últimos possuírem uma geometria planar, os tempos de retenção na coluna de permeação em gel se diferem bastante entre si.

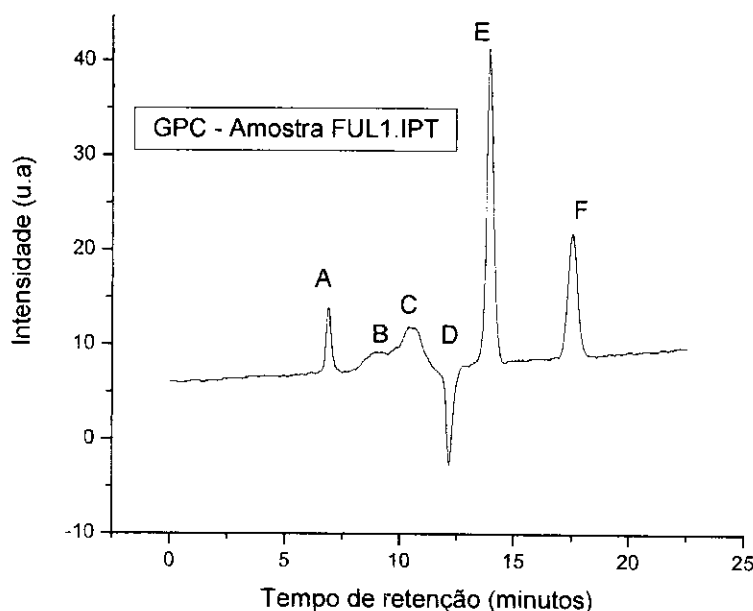


Figura 65. Cromatograma obtido da amostra de óleo (coluna de GPC)

Este tipo de separação das frações alifáticas das aromáticas, por cromatografia em permeação em gel, mostrou-se de grande utilidade e facilidade frente aos métodos tradicionais, onde uma seqüência de extrações utilizando se funil de separação é usado ⁽⁵⁾, o que pode acarretar em grande perda de material e de tempo.

Na figura 65, pode-se notar que, no tempo de retenção entre 12 e 15 minutos, há um pico de grande intensidade, que é comum a todas as amostras. A fim de identificar a natureza dos picos, e principalmente este pico comum a todos os cromatogramas, foi feita uma nova corrida, porém desta vez separando-se em frascos todas as frações de amostras referentes a cada pico.

Depois de separadas, cada fração era renomeada, como mostrado na figura 65. Para a confirmação da presença e separação de aromáticos em algumas destas novas frações, fez-se o espectro de UV-Vis de cada uma delas.

Para a investigação da natureza química das frações separadas do extrato de material particulado, obtidas pelo GPC e identificadas na figura 65, foi feito, para cada uma delas, espectros de UV-Vis.

As frações B e C foram coletadas juntas no GPC e portanto tiveram apenas um espectro de UV (figura 66), pois apresentaram picos com tempos de retenção muito próximos o que dificultou a separação.

Os espectros de UV-Vis das frações A, B, C, D e F (figura 66), obtidos durante este procedimento praticamente não apresentam máximo de absorção considerável, apenas a fração E, descrita na figura 67, apresentou significante absorção na região de UV-Vis.

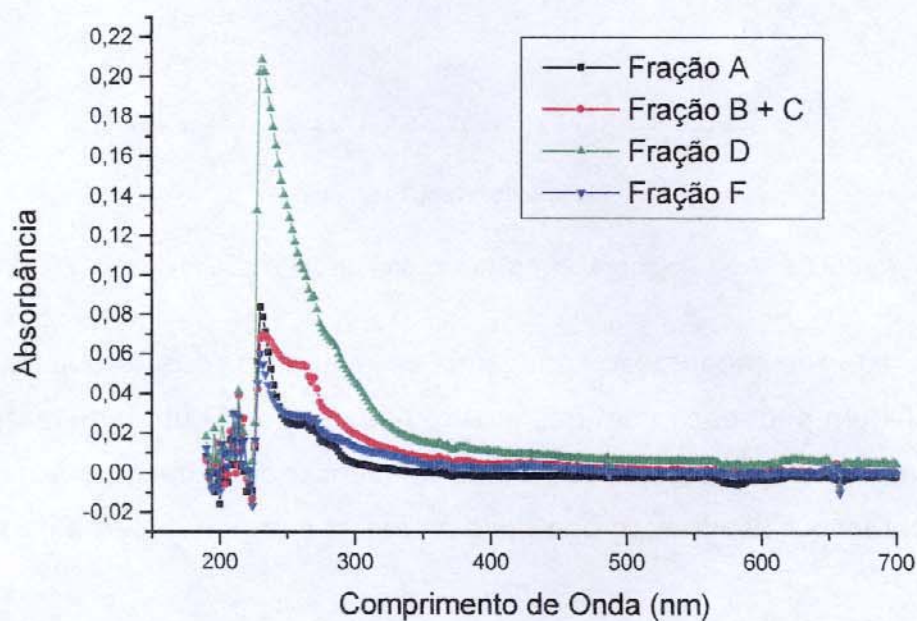


Figura 66. Espectro de UV- Vis das frações A, B + C, D e F – indicadas no cromatograma da figura 65

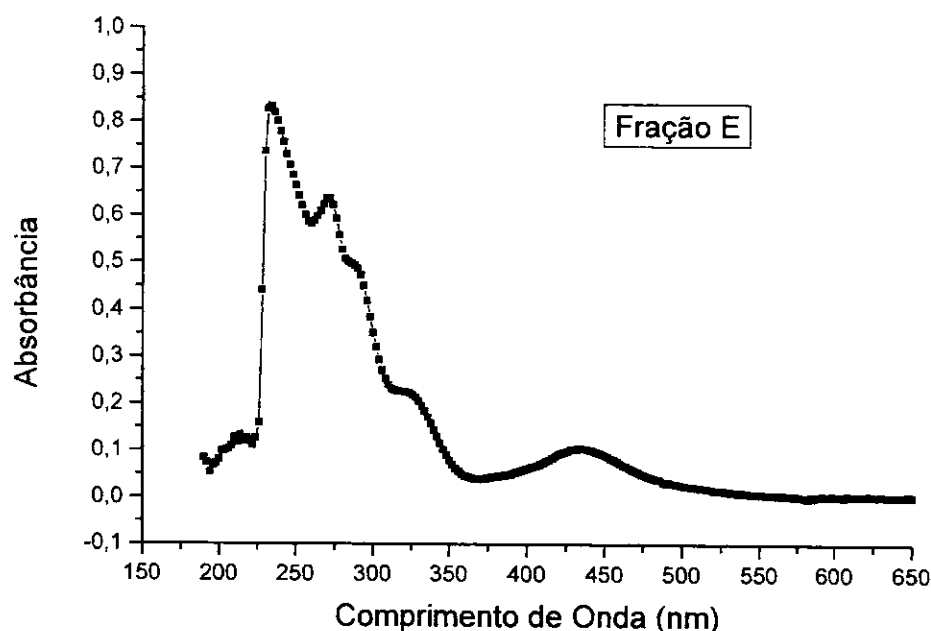


Figura 67. Espectro de UV- Vis da fração E

A região do espectro entre 230 e 260 nm equivale a transições típicas de compostos aromáticos. A fração E apresenta um máximo de absorção por volta de 0,83, enquanto as outras frações registram máximos de absorbância entre 0,025 a 0,069.

A absorção na região de comprimento de onda de 272 nm é caracterizada por transições $\pi \rightarrow \pi^*$, de ligações aromáticas ⁽⁴²⁾, o que permite caracterizar a presença de compostos de caráter aromáticos, justificando a presença de uma banda com alta absorbância. A presença destas transições de compostos aromáticos não permite concluir sobre a presença de policíclicos aromáticos.

O solvente usado, no caso o diclorometano, tem um máximo de absorção nessa mesma região (220 - 230 nm), porém, quando se utiliza o branco (espectro do solvente apenas), o pico do máximo de absorção é bastante fino e já na região de 240 nm passa a não ter mais uma absorção significativa. Já no caso dos

espectros das frações de amostras, principalmente da fração E, o máximo se inicia a 230 nm, mas continua até cerca de 300 nm, quando provavelmente, já não há mais absorção do solvente. Para o caso de futuras aplicações dessa técnica, aconselha-se a troca do solvente por hexano, que tem um máximo de absorção em 210 nm.

Espectroscopia de Infravermelho

A espectroscopia de Infravermelho foi utilizada para confirmar a natureza aromática da fração E obtida, no extrato descrito acima. A figura 68 mostra o espectro de Infravermelho obtido para esta fração.

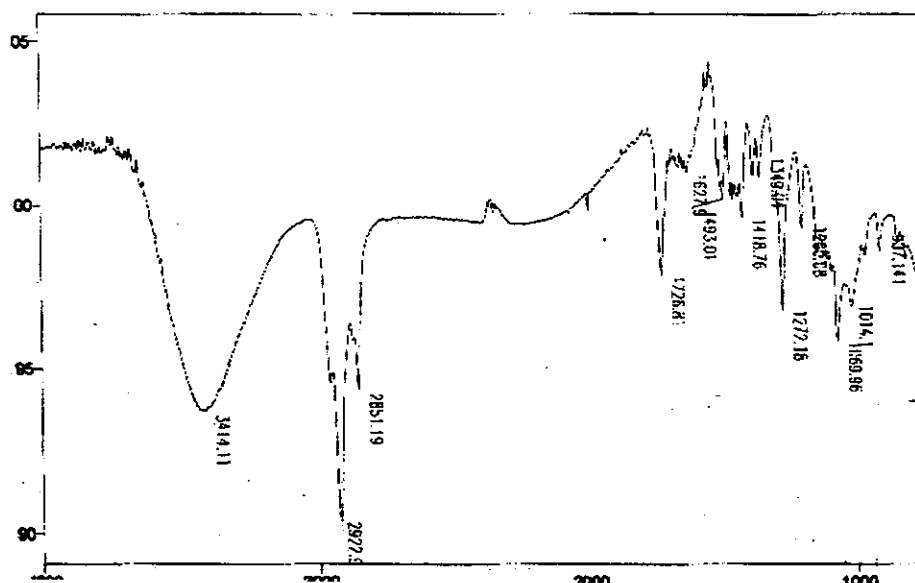


Figura 68. Espectro de Infravermelho - Fração E – Amostra de óleo combustível

As bandas com frequências na região de 2922 cm^{-1} e 1493 cm^{-1} são bandas de deformação C-H e C-C, respectivamente, e típicas de compostos aromáticos ⁽⁴²⁾. A região entre 3520 e 3500 cm^{-1} são regiões caracterizadas por deformação OH, atribuídas à possível presença de água.

Como mostrado anteriormente, a presença de bandas características de compostos aromáticos indica a sua presença no extrato analisado, não sendo ainda possível identificar os compostos.

A cromatografia de exclusão utilizando coluna de GPC, mostrou que os compostos aromáticos, presentes nos extratos de material particulado, gerado na queima de óleos combustíveis, são facilmente distinguíveis e separáveis de uma fração de compostos alifáticos, o que não foi melhor explorado neste trabalho por problemas técnicos com o equipamento.