

VI-089 - AVALIAÇÃO DA VARIAÇÃO NA CONCENTRAÇÃO DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS (VOC) PROVENIENTES DA COMBUSTÃO DE DIESEL, BIODIESEL DE ÓLEO DE FRITURA E SUAS MISTURAS

Gilson Rodrigo de Miranda⁽¹⁾

Graduado em Química e Química Tecnológica pela Universidade Federal de Santa Catarina. Mestre em Eng^a Ambiental pela Universidade Federal de Santa Catarina. Doutorando em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal de Santa Catarina. Pesquisador do Laboratório de Controle da Qualidade do Ar (LCQAr/ENS/UFSC).

Isabel M. Moreira

Graduanda em Engenharia Sanitária e Ambiental Pela UFSC. Bolsista do CNPq AT/NM, Laboratório de Controle da Qualidade do Ar – LCQAr/ENS/UFSC .

Priscila Batista de Campos

Graduanda em Engenharia Sanitária e Ambiental Pela UFSC. Bolsista do CNPq, Laboratório de Controle da Qualidade do Ar – LCQAr/ENS/UFSC .

Marina Eller Quadros Lacey

Eng^a Sanitarista e Ambiental graduada pela Universidade Federal de Santa Catarina (2003/2). Mestranda em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal de Santa Catarina, Laboratório de Controle da Qualidade do Ar – LCQAr/ENS/UFSC

Henrique de Melo Lisboa

Prof. do ENS/UFSC; Eng. Civil pela UFSC (1980); Especialização em Hidrologia pela Escola de Hidrologia e Recursos Hidráulicos - Madrid (1981); Mestre em Meteorologia - USP (1986); DEA em Química da Poluição Atmosférica e Física do Meio-ambiente pela Université Paris VII (1993); Doutor em Poluição Atmosférica pela Université de Pau/Ecole des Mines d'Alès (França, 1996).

Endereço⁽¹⁾: Universidade Federal de Santa Catarina. Depto. de Engenharia Sanitária e Ambiental, Campus Universitário / Trindade, Florianópolis, SC. CEP: 88040-970 Brasil. Fone (48) 331-9597 R.206 Fax: (048) 234-6459. e-mail: grmiranda@ens.ufsc.br

RESUMO

O trabalho tem por finalidade a avaliação da variação da concentração dos compostos orgânicos voláteis (VOC) presentes nos efluentes gasosos provenientes da combustão de diesel (B0), biodiesel (B100) e suas misturas (B2, B5, B10 e B50). Para tanto, utilizou-se um motor agrícola monocilíndrico, ciclo diesel, quatro tempo e 9 cavalos vapor (cv) de potência máxima à 2000 rpm (marca Tobata, modelo TR 9). As coletas foram realizadas diretamente do sistema de exaustão, sem filtro catalisador, do motor. Para as análises de compostos orgânicos voláteis (VOC) os efluentes gasosos da exaustão foram coletados em sacos Tedlar (material inerte), utilizando-se bombas diafragma (vácuo/pressão), com posterior extração no laboratório dos compostos em tubos adsorventes. As análises foram realizadas utilizando-se um cromatógrafo gasoso (GC), Auto System XL, acoplado à espectrometria de massas (MS), TurboMass, e equipado com dessorção térmica automática (ATD), TurboMatrix, todos da Perkin Elmer (PE). Para aumentar a eficiência da separação dos compostos na coluna cromatográfica, foram utilizadas duas colunas cromatográficas agrupadas em série. Os resultados demonstram a redução pronunciada na concentração dos VOC presentes nas emissões da combustão do diesel, biodiesel e suas misturas.

PALAVRAS-CHAVE: Combustão de diesel e biodiesel e VOC.

INTRODUÇÃO

No Brasil, a natureza da poluição da atmosfera urbana pode ser considerada predominantemente veicular, embora até recentemente se acreditasse que a indústria era a grande “vilã”. Somente depois da década de 80 várias pesquisas indicaram que a emissão veicular era a mais importante fonte de poluição nas grandes cidades (CORREA;ARBILLA, 2006; TURRIO-BALDASSARRI, 2006).

Dois fatores afetam a emissão veicular: a melhoria nas tecnologias relacionadas aos motores, como qualidade do combustível, e o uso de catalisadores para reduzir as emissões; por outro lado, o aumento no número de automóveis e conseqüentemente engarrafamentos, tem o efeito oposto (CORREA;ARBILLA, 2006;TURRIO-BALDASSARRI, 2006).

Nas últimas décadas, o desenvolvimento de novos motores, as melhorias nos sistemas de tratamento da descarga e o aumento na qualidade dos combustíveis tem gerado uma significativa redução na emissão de poluentes regulamentados (inorgânicos) e os não regulamentados (orgânicos) (TURRIO-BALDASSARRI, 2006).

No entanto, a poluição veicular tem várias fontes, como as emissões do cano de escape, do tanque de combustível durante a operação de abastecimento, óleo do Carter, pneus e freios. Existem também a resuspensão de material particulado devido ao tráfego, especialmente em estradas não pavimentadas (CORREA;ARBILLA, 2006).

Em 2004, a contribuição dos veículos para a poluição atmosférica foi estimada em 77 %, 98 % e 95 % para o Rio de Janeiro (FEEMA, 2004 apud CORREA;ARBILLA, 2006), São Paulo (CETESB, 2004 apud CORREA;ARBILLA, 2006) e Porto Alegre (MELCHORS et al., 1997 apud CORREA;ARBILLA, 2006), respectivamente. Um detalhado estudo realizado por Faiz, Gautam e Burki (1995) indicou que os automóveis são a principal fonte de poluição em cidades da América Latina, como a Cidade do México, Santiago e Caracas.

Os motores dos veículos emitem os principais poluentes quando o combustível injetado não recebe a quantidade necessária de ar para que aconteça a combustão completa. Os principais poluentes primários são: óxidos de carbono, óxidos de nitrogênio, álcoois, aldeídos, cetonas, compostos sulfurados e hidrocarbonetos. Estes poluentes reagem entre eles ou com a radiação solar para produzirem os chamados poluentes secundários: ozônio, PAN¹, entre outros. Os poluentes secundários podem ser mais prejudiciais para o meio ambiente que os primários (CORREA;ARBILLA, 2006).

A emissão de cada tipo de poluente depende do veículo e do tipo de combustível, tecnologia do motor e suas modificações, manutenção e o tipo de percurso. Se o motor não é periodicamente ajustado, as emissões aumentam assim como o consumo de combustível (CORREA;ARBILLA, 2006).

Mesmo que os veículos que utilizam diesel como combustível representem somente 5,93% da frota brasileira, aproximadamente 2,5 milhões de caminhões e ônibus (DENATRAN, 2006, apud CORREA;ARBILLA, 2006), suas emissões são maiores que as dos veículos menores. Além disso, a distância de viagem desses tipos de veículos é muito elevada, como pode ser comprovado pelo consumo de 44% do combustível do brasileiro, totalizando 39 milhões de metros cúbicos (ANP, 2006 apud CORREA;ARBILLA, 2006).

MATERIAIS E MÉTODOS

Produção do biodiesel

Na catálise homogênea utilizou-se álcool etílico anidro 99,5%, catalisador hidróxido de sódio a 1,0 % e resíduo gorduroso. A reação ocorreu em um reator batelada IKA LR-2 ST, com capacidade de 2 Litros, na escala de bancada e em um reator batelada multi-propósito, com capacidade de 20 Litros, para escala piloto, conforme Figura 1. A relação resíduo gorduroso para óleo é 1: 6 molar, com um tempo de reação de uma hora (1:00 h). Após este tempo, fez-se destilação do excesso de álcool, lavagem e secagem do biodiesel.

¹ Do inglês “Peroxy Acetyl Nitrate”

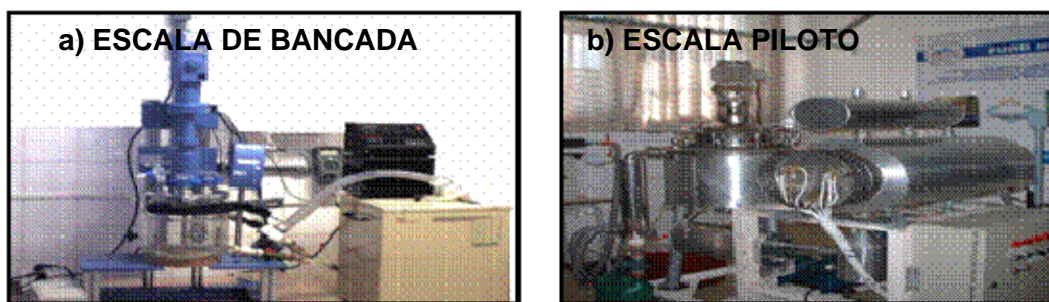


Figura 1. Unidades Experimentais: a)Bancada ; b)Piloto.

Condições do motor

Os experimentos de combustão foram realizados no Laboratório de Combustão e Sistemas Térmicos da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Antes do motor ser utilizado nas coletas, foram realizados reparos no mesmo (como retífica do cabeçote, troca e brunimento do cilindro e troca do pistão) com o intuito de garantir seu perfeito funcionamento durante os ensaios. Além disso, antes de abastecer o motor com qualquer mistura de combustível, a câmara de combustão e as demais partes que continham algum tipo de resíduo de ensaios anteriores foram limpas. A Figura 2 mostra fotos realizadas no processo de retífica e limpeza das partes do motor antes que os ensaios fossem realizados.

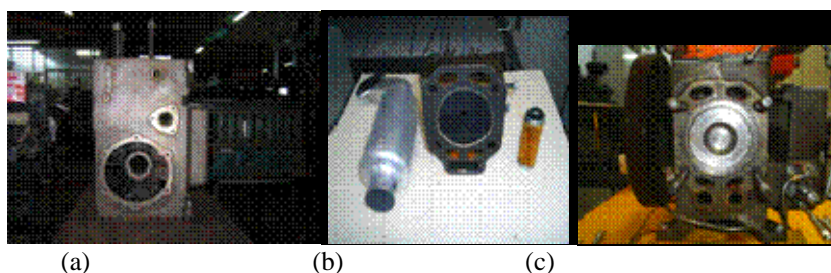


Figura 2. Reparos e limpeza realizados antes e entre os ensaios: (a) Motor na retífica, (b) Peças antes dos ensaios e (c) câmara de combustão limpa.

Coleta dos gases na exaustão do motor

As amostras foram coletadas em sacos Tedlar (material inerte), específicos para coletas desta natureza. Neste caso, a amostra passa por uma bomba diafragma pressão/vácuo, que possui interior revestido de inox, para não absorver odores (Figura 3). Para amostragem de pontos com concentração odorante muito diferente, porém, a bomba deve ser limpa entre uma amostragem e outra. Antes de atingir o saco, porém, o gás passa por um sistema de resfriamento para condensação dos vapores de água contidos na corrente gasosa da descarga do motor.

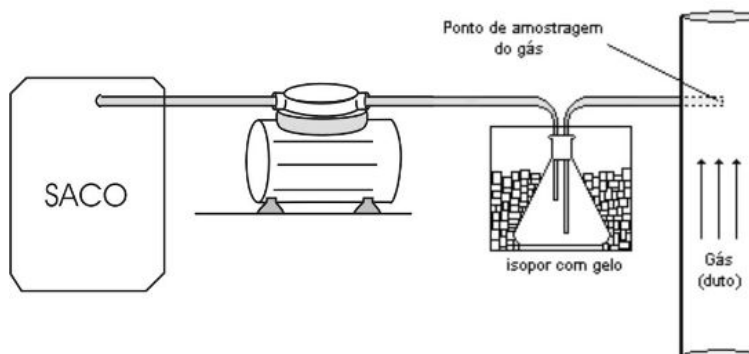


Figura 3. Esquema da coleta de gases no cano de exaustão do motor

Amostragem de laboratório para análises físico-químicas

Conforme apresentado na Figura 4, a partir dos sacos foi feita a extração dos gases amostrados em campo sobre o suporte adsorvente, utilizando-se de bomba manual.

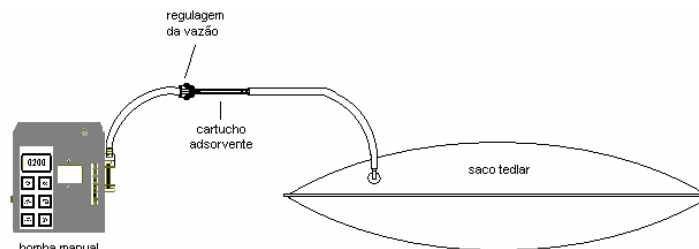


Figura 4. Esquema de amostragem do gás do saco sobre o adsorvente

Os procedimentos da amostragem de laboratório seguiram a metodologia TO-17 da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA, 1997), que se baseia na amostragem ativa dos gases através da passagem do ar contaminado por tubos (cartuchos) preenchidos com material adsorvente. O material adsorvente utilizado para reter os VOC foi uma mistura de CarbotrapTM e Tenax TATM em série. O comportamento dos outros materiais adsorventes (CarbotrapTM e Tenax TATM utilizados isoladamente) demonstrou um comportamento similar. A variação da concentração dos compostos é realizada pela avaliação da variação de sua área cromatográfica nos cromatogramas das emissões provenientes da combustão dos diferentes combustíveis estudados neste trabalho (B0, B2, B5, B10, B50 e B100).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As análises físico-químicas utilizando-se os três materiais adsorventes evidenciaram uma diminuição na quantidade de VOC emitidos com o aumento da adição do biodiesel ao diesel. A Figura 5 demonstra a variação na intensidade dos picos cromatográficos para as análises das emissões provenientes combustão dos seis combustíveis estudados (B0, B2, B5, B10, B50 e B100). O material adsorvente utilizado para reter os VOC foi uma mistura de CarbotrapTM e Tenax TATM em série. O comportamento dos outros materiais adsorventes (CarbotrapTM e Tenax TATM utilizados isoladamente) demonstrou um comportamento similar.

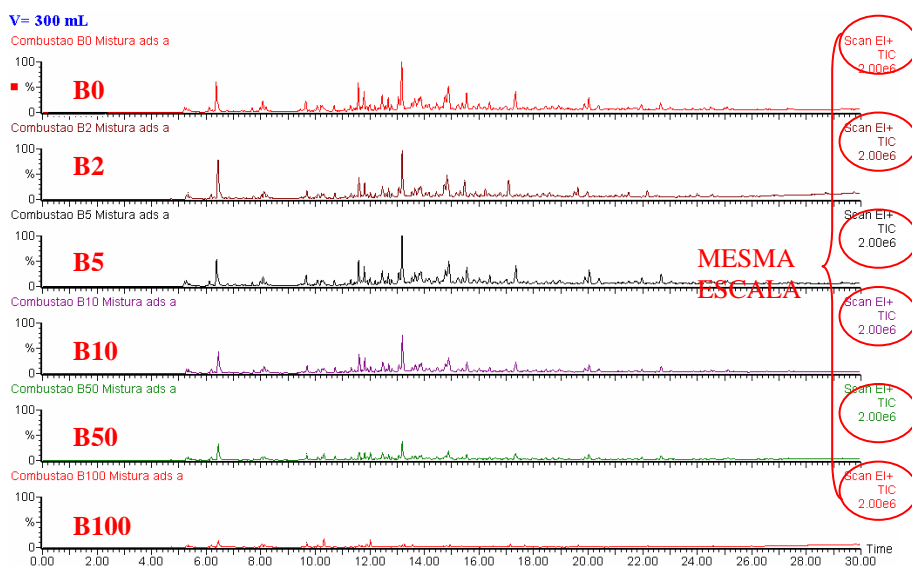


Figura 5. Cromatogramas, na mesma escala, para as análises das emissões de VOC adsorvidos de CarbotrapTM e Tenax TATM em série.

A Figura 6 resalta os cromatogramas obtidos pela análise das emissões de B0 e B100 retidos em mistura de CarbotrapTM e Tenax TATM em série, por amplificação da escala nos extremos das misturas. Percebe-se, mais claramente, a diminuição da intensidade dos picos cromatográficos das análises do biodiesel em relação ao diesel. O comportamento observado foi o mesmo para as análises utilizando-se os materiais adsorventes isoladamente.

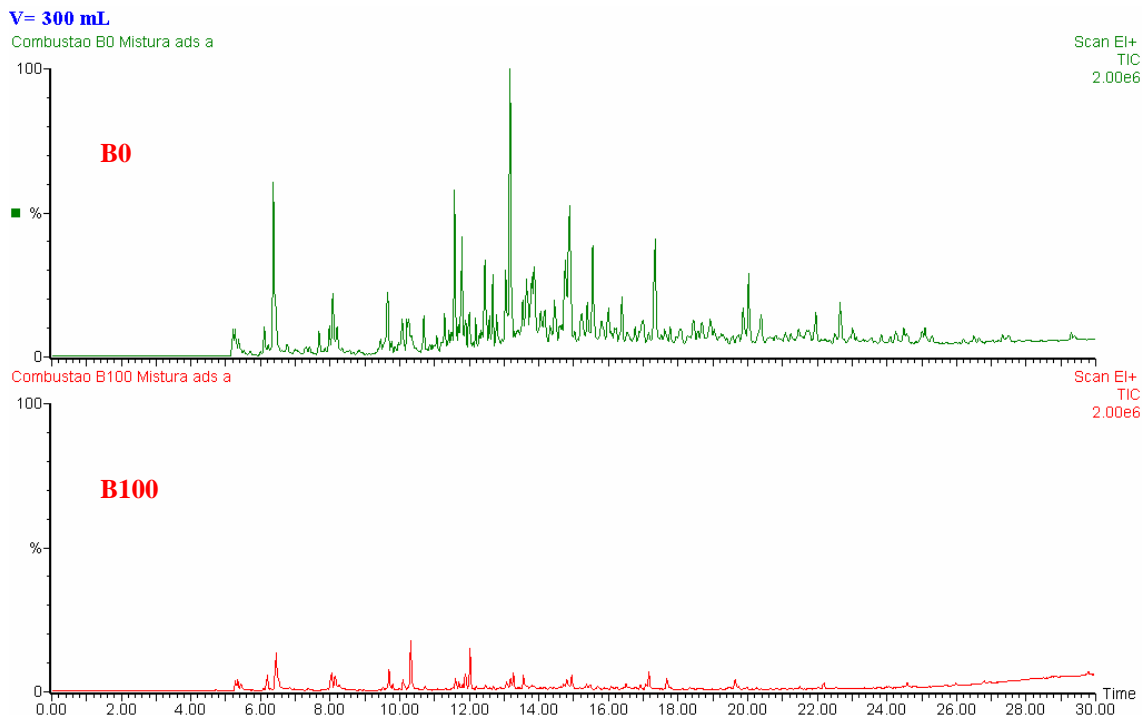
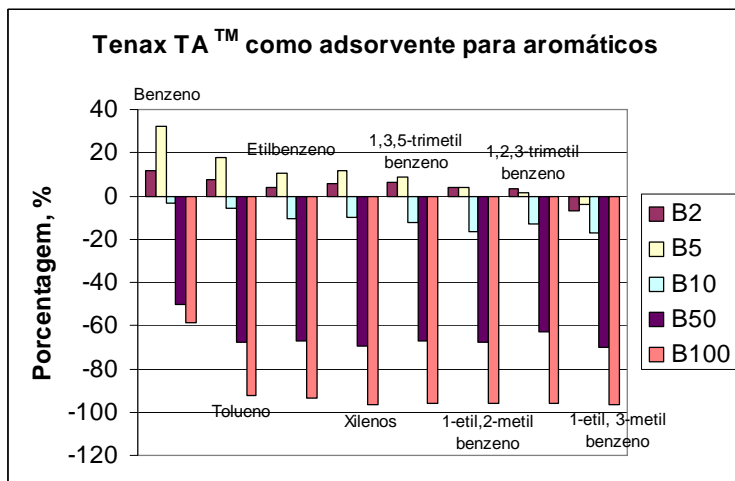


Figura 6. Cromatograma, na mesma escala, das emissões de VOC na combustão de B0 e B100 e retidos em CarbotrapTM e Tenax TATM em série

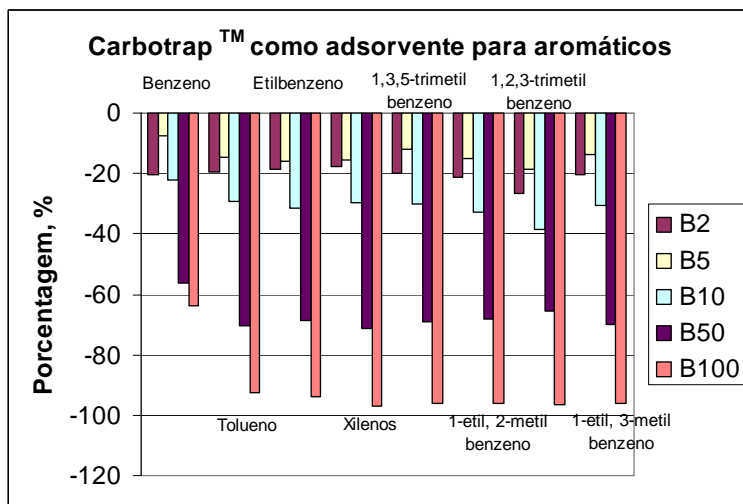
A avaliação da variação dos compostos foi realizada após ter-se dividido os compostos em três classes. Os compostos foram divididos em aromáticos (qualquer composto com anel aromático), hidrocarbonetos (alifáticos e cíclicos) e oxigenados (qualquer molécula, sem anel aromático, que contenha um oxigênio). As análises foram realizadas para os três tipos de cartuchos adsorventes (preenchidos com CarbotrapTM, Tenax TATM e ambos em série).

Para as três classes de compostos, foram selecionados 8 compostos para se avaliar a variação característica de cada classe de compostos na emissão da combustão de diferentes misturas de diesel e biodiesel.

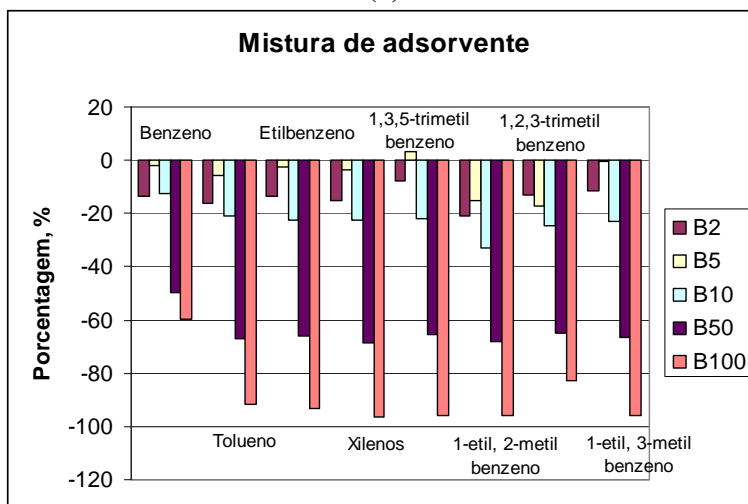
Para explicar a redução dos compostos, evidenciadas nas figuras a seguir (Figura 7 até Figura 10), um estudo detalhado da engenharia do motor empregado e mecanismos de redução dessas moléculas em altas temperaturas durante o processo de combustão é necessário (CORREA;ARBILLA, 2006). Para explicar essas reduções, existem três principais caminhos: a destruição termodinâmica dessas moléculas (TANCELL et al, 1995), a emissão direta por combustão incompleta (WILLIAMS et al, 1989, apud CORREA;ARBILLA, 2006,p.6825) e a síntese das moléculas nessas condições (alta pressão e alta temperatura). A combustão do diesel inicia-se com a atomização do líquido, evaporação, mistura e combustão do ar em elevadas temperaturas e pressões (CORREA;ARBILLA, 2006). Todas essas etapas são complexas e a adição do biodiesel ao diesel modifica parâmetros fundamentais, como densidade, viscosidade, pressão de vapor e outras propriedades físico-químicas, deste processo (CORREA;ARBILLA, 2006).



(a)



(b)



(c)

Figura 7. Variação da quantidade de aromáticos, em relação ao B0, analisados com três tipos de materiais adsorventes; (a) Tenax TATM, (b) CarbotrapTM e (c) CarbotrapTM e Tenax TATM em série.

A Figura 7 mostra o gráfico de variação da quantidade dos aromáticos. Percebe-se que o material adsorvente Tenax TATM demonstrou diferença na variação da quantidade dos compostos em relação aos outros dois tipos de adsorventes. Este fato deve estar associado à incapacidade do Tenax TATM em adsorver compostos com baixa massa molecular². Os outros adsorventes, que continham CarbotrapTM, apresentaram variações de quantidade dos compostos similares. O CarbotrapTM é um material adsorvente mais indicado para compostos de baixa massa molecular.

Os três cartuchos mostraram uma redução da quantidade dos aromáticos significativa quando o motor foi abastecido com B50 e B100. Para a maioria dos monoaromáticos avaliados, exceção ao benzeno, a redução foi maior que 80% com os três tipos de adsorventes para a combustão do B100.

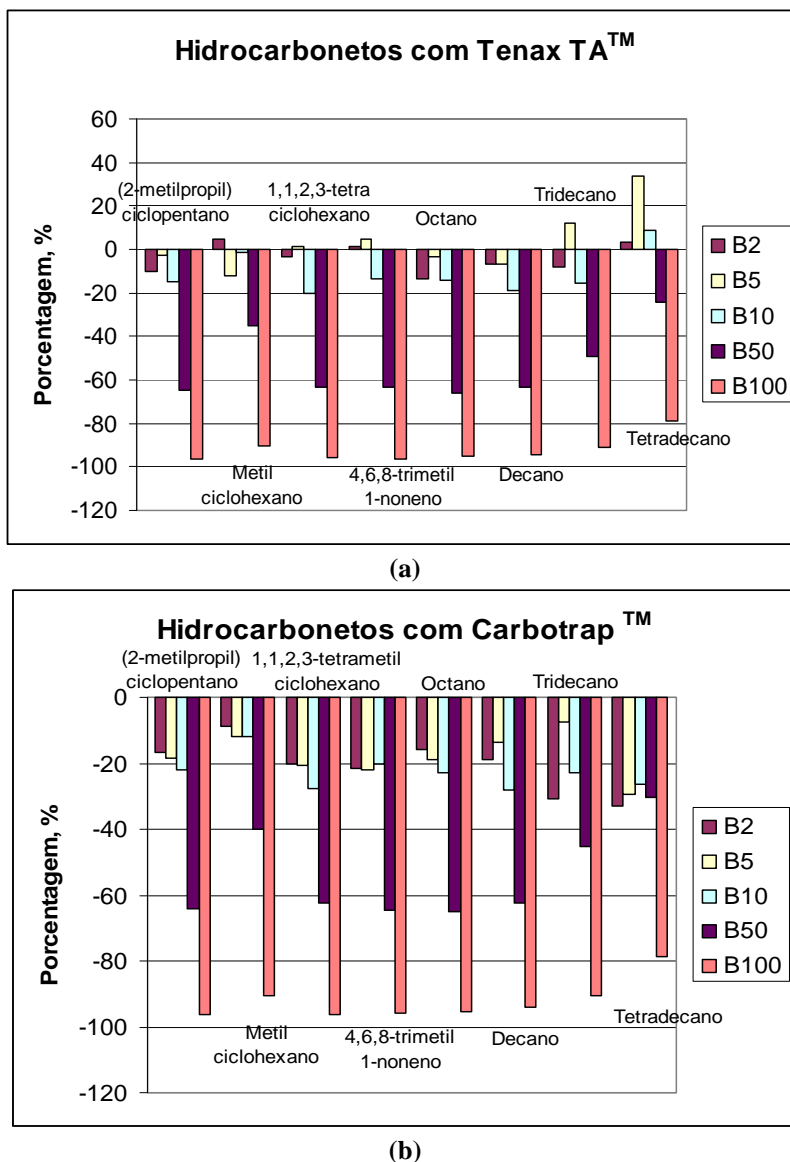


Figura 8^A. Variação na quantidade de hidrocarbonetos (alifáticos e cíclicos), em relação ao B0, analisados com três tipos de materiais adsorventes; (a) Tenax TATM, (b) CarbotrapTM e (c) CarbotrapTM e Tenax TATM em série.

² Maiores detalhes sobre o Tenax TATM ver na **Erro! Fonte de referência não encontrada..**

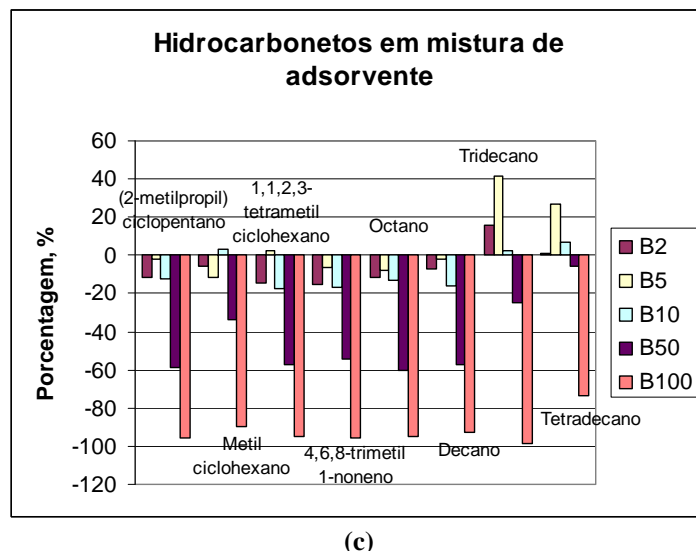


Figura 8^B. Variação na quantidade de hidrocarbonetos (alifáticos e cíclicos), em relação ao B0, analisados com três tipos de materiais adsorventes; (a) Tenax TATM, (b) CarbotrapTM e (c) CarbotrapTM e Tenax TATM em série, *continuação*.

A Figura 8 mostra a variação da quantidade de 8 hidrocarbonetos (alifáticos e cíclicos) na emissão da combustão dos diferentes combustíveis. A variação para os três primeiros compostos estudados (cíclicos), (2-metilpropil)-ciclopentano, metil ciclohexano e 1,1,2,3-trimetil ciclohexano, foram similares para os três tipos de adsorventes nos diferentes combustíveis. Já para as misturas com menos biodiesel, B2, B5 e B10, os adsorventes Tenax TATM e mistura de adsorventes mostraram variações mais similares. Provavelmente isto pode ser uma evidência da importância da Tenax TATM na adsorção de compostos cíclicos.

Para o quarto composto, da esquerda para a direita, na Figura 8, o 4,6,8-trimetil 1-noneno, o seu comportamento, para os diferentes adsorventes, demonstrou similaridades para os combustíveis contendo maior quantidade biodiesel (B10, B50 e B100) e diferença para o B5. Na mistura B2, este composto demonstrou similaridade na variação para os materiais adsorventes CarbotrapTM e misturas de adsorventes.

Os compostos com cadeia linear, octano e decano, demonstraram um comportamento similar para os três materiais adsorventes. Isto é justificado pela capacidade dos dois materiais adsorventes de reterem compostos com cadeia molecular com oito e dez carbonos. Desta forma, compostos de cadeia molecular que contenham número de carbonos nessa faixa (C₈-C₁₀) podem ser adsorvidos por qualquer um dos materiais adsorventes.

Para os dois compostos com cadeia molecular com mais de dez carbonos, como o tridecano e tetradecano, observou-se maior similaridade para os adsorventes Tenax TATM e mistura de adsorventes. O Tenax TATM demonstra importância na retenção de compostos com cadeia molecular relativamente grande.

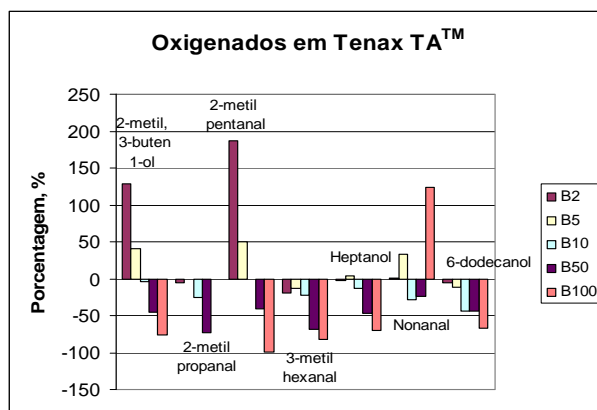
De forma geral, a redução média quantidade dos hidrocarbonetos (tanto aromáticos como alifáticos e cíclicos) mostrou-se em concordância com os dados da literatura (redução média de 92%). Os trabalhos recentes, como o de Agarwal (2007, *in press*), demonstram uma redução de 93 % dos hidrocarbonetos.

Para os compostos oxigenados, demonstrados na Figura 9, os comportamentos foram os mais variados. Para os compostos de relativa baixa massa molecular, 2-metil,3-buten-1-ol, 2-metil propanal e 2-metil pentanal, o comportamento das variações foram mais similares para os adsorventes CarbotrapTM e mistura de adsorventes. O CarbotrapTM apresenta-se como um importante adsorvente dos compostos de baixa massa molecular (C₄-C₇).

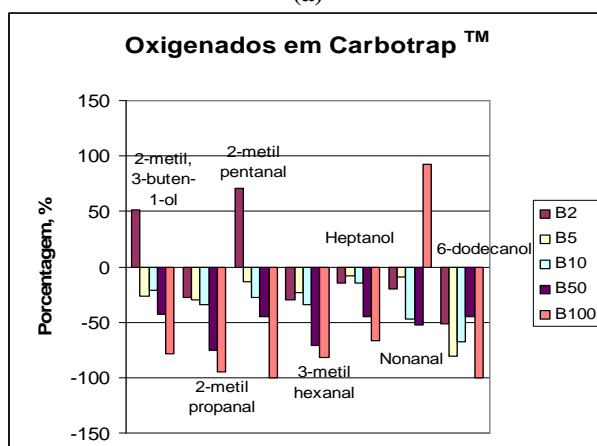
Estudos comparativos na literatura a respeito de compostos carbonilados³ demonstram resultados discordantes. Sharp et al (2000, apud TURRIO-BALDASSARRI et al, 2004, p.156) reportou uma substancial

³ Compostos que contém pelo menos uma carbonila (C=O) em sua estrutura.

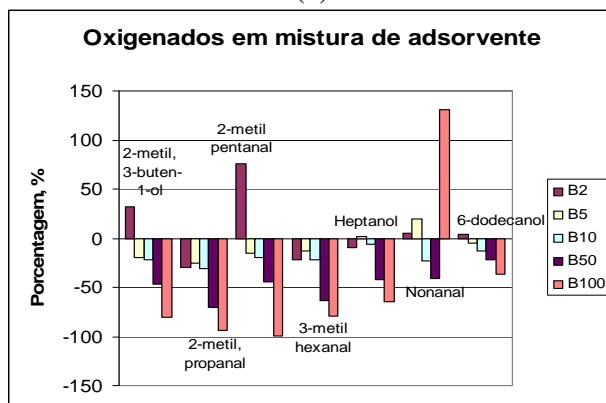
diminuição da emissão de compostos carbonilados com biodiesel puro (B100) e uma redução menor com com B20.



(a)



(b)



(c)

Figura 9. Variação da quantidade dos oxigenados, em relação ao BO, analisados com três tipos de materiais adsorventes; (a) Tenax TA™, (b) Carbotrap™ e (c) Carbotrap™ e Tenax TA™ em série.

Os compostos de massa molecular intermediária (C_7 - C_9) apresentaram variações relativamente similares para os três tipos de materiais adsorventes. Desta forma os dois adsorventes (Tenax TA™ e Carbotrap™) parecem adsorver compostos com cadeia carbônica nesta faixa, como foi evidenciado também para os hidrocarbonetos.

Para o 6-dodecanol, composto com cadeia carbônica de 12 carbonos, o Tenax TA™ mostrou-se o material adsorvente ideal. Desta forma, mais uma vez é verificada a importância do adsorvente Tenax TA™ nas coletas contendo compostos com massa molecular acima de 12 carbonos. Percebe-se um aumento na quantidade deste composto (que é um oxigenado) na emissão da combustão do B100.

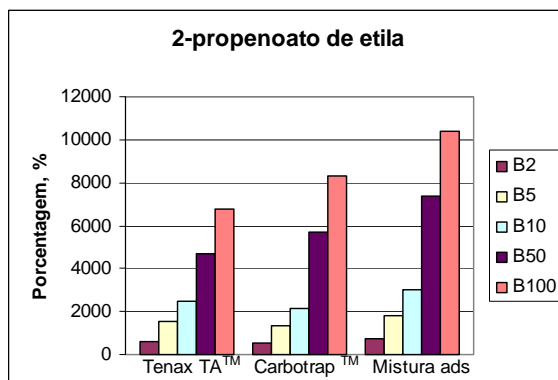


Figura 10. Variação de 2-propenoato de etila, em relação ao B0, com três tipos diferentes de adsorventes, Carbotrap™, Tenax TA™ e mistura de Cartotrap™ e Tenax TA™ em série

A Figura 10 demonstra a variação da quantidade emitida de 2-proponoato de etila na combustão dos diferentes combustíveis. Colocou-se esse composto separado dos demais oxigenados para não prejudicar a avaliação desses compostos (visto a diferença na escala de variação). Percebe-se claramente o grande aumento deste composto com a adição de biodiesel ao diesel. O 2-propenoato de etila foi o oxigenado (éster) de maior aumento nas emissões da combustão quando se adicionou biodiesel ao diesel. No entanto, a maior parte dos oxigenados tiveram uma redução na quantidade emitida com aumento do biodiesel no diesel.

CONCLUSÕES

As diferenças qualitativas nas emissões provenientes da combustão dos diferentes combustíveis foram verificadas. Pode-se concluir que os compostos presentes nestas emissões são, basicamente, pertencentes a três classes: hidrocarbonetos (alifáticos e cíclicos), aromáticos e oxigenados (qualquer molécula que contenha oxigênio). Percebeu-se uma diminuição significativa na quantidade de hidrocarbonetos (aromáticos ou não) emitidos quando se aumenta a quantidade de biodiesel no combustível. Em contrapartida, existe um aumento de emissão de oxigenados quando se aumenta a quantidade de biodiesel na mistura com diesel. O composto oxigenado que teve o maior aumento foi o 2-propenoato de etila.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AGARWAL, A.K. Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines. **Progress in energy and combustion science**, 2007, *in press*.
2. CORREA, S.M.; ARBILLA, G. Aromatic hydrocarbons emissions in diesel and biodiesel exhaust. **Atmospheric Environment**, n. 40, p. 6821-6826, 2006.
3. FAIZ, A.; GAUTAM, S.; BURKLE, E. Air pollution from motor vehicles: issues and options for Latin American countries. **The Science of the Total Environment**, n. 169, p. 303-310, 1995.
4. TANCELL, P.J.; RHEAD, M.M.; PEMBERTON, R.D.; BRAVEN, J. Survival of polycyclic aromatic hydrocarbons during diesel combustion. **Environmental Science and Technology**, n.29, p.2871-2876, 1995.
5. TURRIO-BALDASSARRI, L. et al. Evaluation of emission toxicity of urban bus engines: Compressed natural gas and comparison with liquid fuels. **Science of the Total Environment**, n. 355, p. 64-77, 2006.
6. TURRIO-BALDASSARRI, L. et al. Emission comparison of urban bus engine fueled with diesel oil and 'biodiesel' blend. **Science of the Total Environmental**, n. 327, p. 147-162, 2004.
7. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). **Compendium of Methods for the determination of toxic organic compounds in ambient air - Determination of volatile organic compounds in ambient air using active sampling onto sorbent tubes**, Method TO-17, Second edition. Cincinnati, 1999c.