

## **X-021 - EMISSÃO DE GASES DA COMBUSTÃO DO DIESEL B2 E EFEITOS TÓXICOS EM MEIO AQUOSO**

**Luciano André Deitos Koslowski<sup>(1)</sup>**

Professor do Departamento de Engenharia Sanitária da Universidade do Estado de Santa Catarina/CEAVI e Pesquisador do Departamento de Engenharia Química da Univille. Doutorando em Engenharia Química pela Universidade Federal de Santa Catarina- UFSC.

**William Carvalho<sup>(2)</sup>**

Acadêmico do 5º ano do curso de Engenharia Química da Universidade da Região de Joinville – Univille. Bolsista de Iniciação Científica.

**Jean Carlo Bona<sup>(3)</sup>**

Acadêmico do 5º ano do curso de Engenharia Química da Universidade da Região de Joinville – Univille. Bolsista de Iniciação Científica.

**Dilamara Riva Scharf<sup>(4)</sup>**

Professora do Departamento de Engenharia Química e do Departamento de Química da Universidade Regional de Blumenau-FURB. Pesquisadora do Instituto de Pesquisas Tecnológica de Blumenau-IPTB.

**Cleiton Vaz<sup>(5)</sup>**

Professor e Pesquisador do Departamento de Engenharia Química da Universidade da Região de Joinville- Univille. Doutor em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal de Santa Catarina- UFSC.

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Avenida Getúlio Vargas 2822, - Bela Vista - Ibirama - SC - CEP: 89140-000 - Brasil - Tel: (47) 3357-3077 – Ramal: 210 - e-mail: [luciano.koslowski@udesc.br](mailto:luciano.koslowski@udesc.br)

### **RESUMO**

A crescente demanda por veículos movidos a diesel, majoritariamente no setor rodoviário, vem contribuindo fortemente para as emissões de poluentes atmosféricos, vista esta demanda, sendo imprescindíveis estudos de novas técnicas e combustíveis que visem à redução dessas emissões. Atualmente, o biodiesel é uma alternativa aos combustíveis fósseis, sendo sua inserção no mercado eminente. Visto esta alternativa, este estudo tem por objetivo comparar as emissões do diesel fóssil com diferentes concentrações de biodiesel. Os testes foram realizados em um motor estacionário Branco 5.0 H.P. acoplado a um sistema de exaustão seguido a uma coluna de absorção de leito fixo. Foram utilizados como combustíveis o óleo diesel S500 puro e com concentrações de 1,0 %, 1,5 %, 2,0 % e 2,5 % de biodiesel de soja, assim como diesel B2 para fins de comparação, de forma a caracterizar a influência da concentração de biodiesel nas emissões atmosféricas. Para esta análise foram feitos testes de fluorimetria para quantificação dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), turbidez e pH nas amostras provenientes do processo de absorção verificado na coluna acoplada ao sistema de exaustão do motor, assim como medição de temperatura e testes de opacidade dos gases exalados pelo motor. Também foi feita a verificação do consumo de combustível e rotação do motor. Por meio dos ensaios realizados, com a adição de biodiesel no diesel, foi comprovada a redução de determinados poluentes atmosféricos, fazendo-o uma excelente alternativa para sua adição ao combustível fóssil.

**PALAVRAS-CHAVE:** Diesel, Biodiesel, Emissões Atmosféricas.

### **INTRODUÇÃO**

A abundância do petróleo no início do século XX e o baixo custo de seu refino fizeram com que se tornasse a matéria-prima mais conveniente para produção de combustíveis para os setores de transporte, agricultura e indústria. Grande parte da matriz energética mundial é dependente dos produtos da destilação do petróleo, como gasolina e diesel (SILVA e FREITAS, 2008).

Os motores a diesel são uma das principais fontes energéticas para veículos de transporte em terra e mar e auxiliam na prosperidade da economia mundial. São a fonte mais comum para produção energética em navios, por possuírem mecanismo simples, desempenho excelente e fácil manutenção, baixos custo e taxa de consumo do óleo combustível, altas relações de compressão e peso/energia, assim como densidade do óleo, eficiência térmica e durabilidade. No entanto, sabe-se que embarcações marítimas também contribuem para problemas

ambientais, como destruição da camada de ozônio, aumento do efeito estufa e chuva ácida (LIN e HUANG, 2003).

Ferreira et al. (2008) reporta que o óleo diesel possui uma série de padrões de especificação, sendo que os que mais afetam a emissão de poluentes são: o número de cetano, teor de enxofre, teor de aromáticos e a densidade. De acordo com Braun et al. (2003), o alto teor de enxofre é uma das especificações mais importantes, podendo variar de 0,1 a 0,5%. Como parâmetro de qualidade do óleo diesel, é empregado o número de cetano, que segundo Brunetti (2012), “mede a qualidade do óleo diesel e tem influência direta na partida do motor, no funcionamento sob carga e nas emissões”. O número de cetano fornece uma referência do tempo decorrido entre a injeção do óleo diesel e o início da combustão, também chamado de retardo de ignição.

A composição dos gases de exaustão da queima do diesel é muito complexa, sendo composta por três fases: sólidos, líquidos e gases. Quando os motores a diesel são operados em condições oxidantes, o que contribui para uma boa economia de combustível, resulta em menor produção de CO<sub>2</sub>, num processo de combustão operando em temperaturas menores e com formação e consequente emissão minimizada das quantidades de NOX, CO e hidrocarbonetos (BRAUN et al., 2004). Porém, essa forma de operação também resulta em elevados níveis de emissão de material particulado (MP) e de compostos responsáveis pelo odor característico da emissão diesel, sendo a emissão desses últimos altamente crítica durante condições de operação em baixo nível de temperatura. Via de regra, os hidrocarbonetos das emissões da queima do diesel são pesados, além disso, os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) e seus derivados alquílicos, que podem estar presentes no diesel, podem resistir ao processo de combustão, sendo volatilizados e emitidos para a atmosfera por exaustão. Outros HPA também podem ser formados durante a combustão do diesel. Em função da grande quantidade de ar no processo de combustão, associada à elevada temperatura, pode ocorrer a reações de conversão dos HPA a compostos oxigenados e nitrados na câmara de combustão ou até mesmo no sistema de exaustão (BRAUN et al., 2004).

A produção de energia de uma combustão convertida em trabalho pode ser feita mediante a combustão em máquinas a explosão, ou seja motores em que a energia de propulsão é gerada através de uma reação química (combustível + comburente), mediante a ignição ou auto-ignição da sua mistura, onde o combustível (álcool, gasolina, diesel, biodiesel) e o comburente (oxigênio do ar), em proporções estequiométricas em um ambiente fechado a certa temperatura e pressão. Na temperatura da reação e das paredes do vaso de reação (cilindro + pistão), que funciona como catalisador forma-se o NO(g) que é expelido como um dos gases de exaustão do motor. As condições da reação são propícias à formação de muitos outros compostos orgânicos de exaustão do motor como os HPA's (Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos), PAC's (Compostos Policíclicos Aromáticos), e POM's (Materiais Policíclicos Orgânicos) (FINLAYSON-PITTS, 2000). Os HPA são conhecidos por seu potencial tóxico a humanos e outros animais, ampla distribuição geográfica e degradação lenta (TOMASZEWSKI et al., 2006). Devido a essa última característica são classificados como poluentes orgânicos persistentes (POP) (ZHU et al., 2011). Do ponto de vista da saúde humana, alguns HPA (p.ex.: benzo(a)pireno) são carcinogênicos bastante potentes (SCHWARZENBACH et al., 2005), sendo classificados como poluentes prioritários pela USEPA e pela União Européia devido ao seu potencial tóxico, mutagênico e carcinogênico (ZHU et al., 2011).

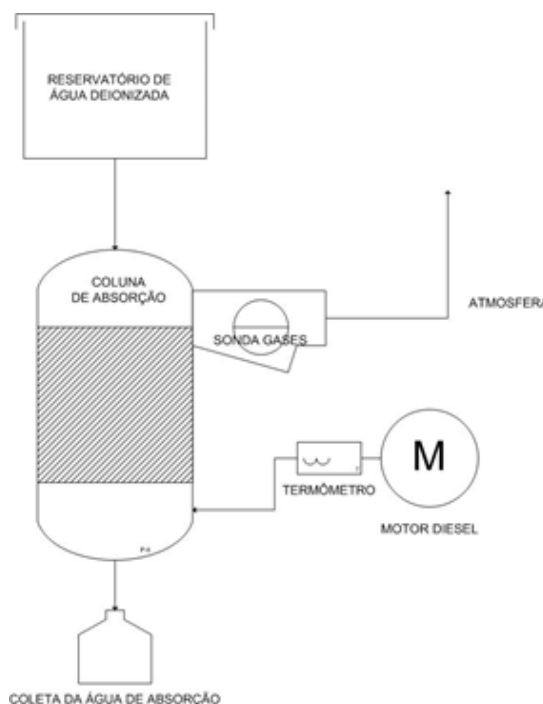
Deste modo, considerando a preocupação ambiental e a demanda por equipamentos e processos que reduzam os malefícios causados à saúde humana e ao meio ambiente, através deste estudo, propôs-se verificar a influência de diferentes concentrações de biodiesel adicionadas ao combustível diesel S500 em um motor de combustão interna, avaliando parâmetros que indicam a emissão de poluentes atmosféricos. Para fins comparativos, o diesel B2 já existente no mercado foi submetido aos mesmos ensaios aplicados neste estudo.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho foram avaliados os compostos provenientes da combustão de um motor a diesel, utilizando como combustível óleo diesel S500 e soluções com quatro concentrações diferentes de biodiesel de soja, avaliando a variação da concentração de biodiesel no diesel. Também foram feitos ensaios com diesel B2 (diesel contendo 2 % de biodiesel) para fins de comparação. Os procedimentos para obtenção das amostras foram realizados em triplicata para cada combustível considerando a aceleração constante do motor. Ao final de cada ensaio foi realizada a lavagem da bureta graduada e da mangueira de alimentação de combustível no

motor a fim de evitar contaminação e minimizar a probabilidade de erros nos resultados obtidos.

O equipamento é constituído por um motor estacionário Branco 5.0 H.P., com acionamento manual, movido à diesel. Acoplou-se ao motor um sistema de exaustão composto por um tubo flexível para radiador, seguido a uma coluna de absorção de leito fixo empregada para absorver os gases provenientes da combustão. A coluna foi montada com tubo de aço inoxidável com diâmetro de 10 cm e empregando no seu interior recheio com suportes de cerâmica. Um deionizador foi acoplado ao equipamento para fazer a lavagem dos gases. Retirou-se o tanque de combustível do motor, sendo então alimentado por uma mangueira de silicone ligada a uma bureta graduada de 50 mL abastecida com combustível. O diagrama sistemático do processo de absorção de gases está demonstrado conforme figura 1 a seguir.



**Figura 1: Diagrama esquemático do sistema de absorção de gases.**

Para o preparo do combustível e realização dos ensaios utilizou-se o diesel S500 e B2 adquiridos na rede de postos de combustíveis Petrobrás. O biodiesel de soja utilizado na composição da mistura com diesel S500 foi fornecido por uma usina piloto localizada no estado do Paraná. Para a realização dos ensaios utilizou-se diesel B2, S500 e misturas deste com biodiesel. O preparo das misturas foi realizado anteriormente a cada ensaio com o auxílio de pipetas graduadas e provetas. Prepararam-se quatro soluções de 300 mL de amostra de diesel com concentrações de 1,0 %, 1,5 %, 2,0 % e 2,5 % de biodiesel de soja. A quantificação de HPAs foi realizada por uma sonda ultravioleta (modelo enviroFlu-HC da marca Trios) em amostras de água provenientes do processo de absorção verificado na coluna acoplada ao sistema de exaustão do motor.

A sonda fluorimétrica submersível utilizada para a detecção de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos tem como princípio a fluorescência ultravioleta, determinando a quantidade de emissões de fluorescência de um determinado volume de amostra utilizando flashes de luz xênon (KLEINE, 2013).

Estabeleceu-se o tempo de cinco minutos de funcionamento do motor com aceleração constante para seu aquecimento, bem como estabilização das emissões geradas. Ao atingir o tempo determinado, abriu-se a válvula de água deionizada a uma vazão de 30 L/h durante cerca de 30 segundos para que houvesse a pré-limpeza dos compostos acumulados no interior da coluna. A transferência de massa entre as duas fases é promovida no interior da coluna, o qual mantém o contato contínuo entre as fases em toda a extensão de cada leito recheado. Desta forma, o componente é absorvido do interior da fase gasosa para o interior da fase líquida. Após a pré-limpeza, para realização do ensaio, amostras de cerca de 900 mL foram coletadas por meio de béqueres, utilizando-se a mesma vazão estabelecida para a pré-limpeza da coluna.

A turbidez foi determinada por meio de um turbidímetro portátil (modelo 2100p da marca Hach) em amostras de água provenientes da coluna de absorção acoplada ao sistema de exaustão do motor. Para a amostragem e posterior análise de turbidez foram realizados os mesmos procedimentos utilizados na coleta da amostra para análise de HPAs, sendo que posteriormente à coleta da amostra de 900 mL, em cubetas específicas para a análise de turbidez, fez-se uma nova amostragem do material coletado para leitura no turbidímetro.

Para a determinação do pH foi utilizado um pHmetro digital de bancada (modelo PHS-3B da marca PHTEK). O pH foi determinado em amostras de água provenientes da coluna de absorção acoplada ao sistema de exaustão do motor. Para a amostragem e posterior determinação do pH foram realizados os mesmos procedimentos utilizados na coleta das amostras para análises de HPAs e turbidez, sendo que posteriormente à coleta da amostra de 900 mL, em um béquer de 50 mL, fez-se uma nova amostragem do material coletado para leitura no pHmetro.

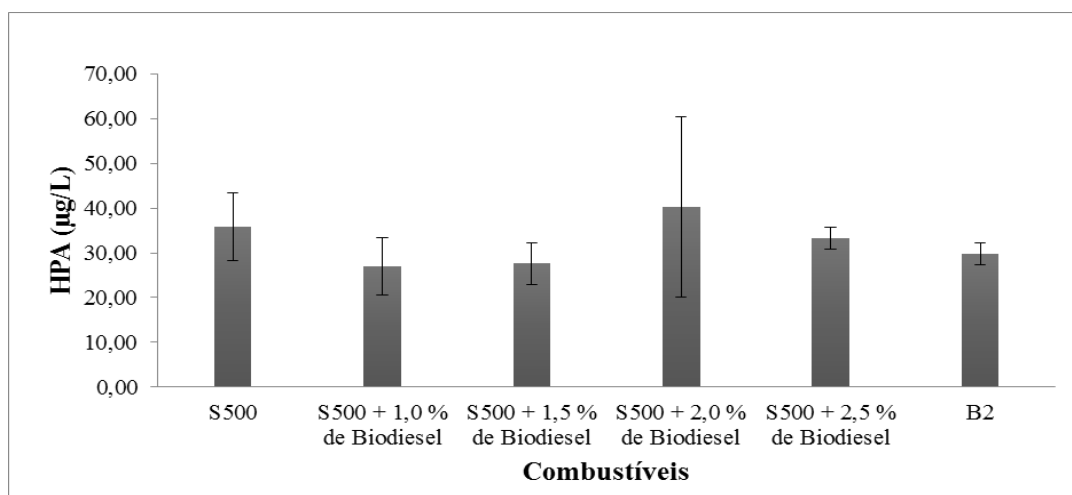
A fuligem ou opacidade representa as partículas de carbono não queimadas do combustível. A fumaça emitida por motores a diesel não representa todo o material particulado emitido pelo motor, ou seja, todo material proveniente do escapamento que, depois de diluído com o ar ambiente, possa ser coletado em um filtro a temperaturas inferiores a 52 °C (BRUNETTI, 2012).

Um dos métodos empregados para verificar a qualidade dos gases emitidos é a utilização de uma bomba para amostragens de fuligem, denominada “Smoke Pump”. Este método baseia-se na coleta de uma amostra gasosa e posterior comparação com uma escala padrão. A escala de comparação do índice de fuligem possui dez classificações, de 0 a 9, o número zero indica baixa ou nenhuma produção de fumaça, no entanto, o número 9 é uma indicação de má qualidade na combustão, apontando para uma falta de ar durante a mesma. A determinação da opacidade dos gases provenientes da combustão foi realizada em um opacímetro (modelo 0632.0307 da marca Testo). Foi estabelecido o tempo de cinco minutos de funcionamento do motor com aceleração constante para seu aquecimento, bem como estabilização das emissões geradas. Para análise de opacidade introduziu-se no instrumento um filtro de papel apropriado para análise fornecido junto com o equipamento, a sonda do equipamento foi introduzida cerca de 10 cm no sistema de exaustão do motor, posicionando-a no centro do sistema. Bombeou-se dez vezes o equipamento para coleta da amostra. A análise da opacidade foi verificada por método de comparação utilizando-se a escala fornecida com o equipamento.

Para melhor interpretação dos resultados obtidos a partir das análises realizadas, assim como verificação da sua variação, ao final dos ensaios de fluorimetria, turbidez, pH, rotação e consumo e temperatura da saída do motor fizeram-se as análises estatísticas dos resultados através do cálculo do desvio padrão de cada amostra. O desvio padrão é a medida de dispersão mais utilizada, sendo considerada como uma medida de variabilidade dos dados de uma distribuição de frequências, ou seja, mede a dispersão dos valores individuais em torno da média.

## RESULTADOS E CONCLUSÕES

Realizou-se a análise de fluorimetria para identificar a influência da adição de biodiesel de soja nas emissões de HPAs formados durante a combustão de misturas com o diesel S500, para efeito comparativo aplicou-se a mesma análise para o diesel S500 puro e diesel B2. Por ser biodegradável, o biodiesel é considerado livre de compostos aromáticos. No entanto, hidrocarbonetos não queimados podem se formar no processo de combustão, gerando pequenas emissões destes compostos. Para o diesel, ao ocorrer a combustão, são gerados hidrocarbonetos não queimados, a partir destes, são formados os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (BRUNETTI, 2012). As características dos HPAs formados dependem de vários fatores, entre eles está a temperatura envolvida, além do tempo de reação e a matéria orgânica utilizada (SISINNO E OLIVEIRA-FILHO, 2013). Uma característica bastante dependente da temperatura é o número e o comprimento das cadeias alifáticas ligadas aos anéis. Em altas temperaturas estas cadeias se tornam pouco estáveis e há diminuição de seus comprimentos, privilegiando grupamentos pequenos (SISINNO E OLIVEIRA FILHO, 2013). O mecanismo de ruptura das cadeias alifáticas que favorecem a formação de HPAs não alquilados tem sido discutido como potencial gerador destes compostos carcinogênicos (BAIRD, 2002). As médias dos resultados obtidos para análise de fluorimetria estão representadas na Figura 2, assim como o desvio padrão apresentado nesta análise.



**Figura 2: Valores médios e desvio padrão de HPAs presentes em amostras provenientes do processo de absorção de gases do sistema de exaustão do motor determinados por fluorimetria.**

Conforme resultados apresentados verificou-se a presença de HPAs em todas as amostras analisadas. Observando-se os resultados é possível constatar que o diesel S500 apresentou maior emissão de HPAs em comparação às amostras com adição de 1,0 %, 1,5 % e 2,5 % de biodiesel e diesel B2, isto sugere a redução nas emissões de HPAs proporcionada pela adição de biodiesel. Contudo, ao relacionarmos os resultados obtidos para o diesel S500 puro e com concentração de 2,0 % de biodiesel, observa-se que a amostra com 2,0 % de biodiesel apresentou maior emissão de HPAs em relação ao diesel S500. Este resultado não condiz com o previsto na literatura, pois se esperava menor formação de HPAs na amostra com adição de biodiesel. Possivelmente este desvio deve-se a contaminação das amostras de diesel S500 com 2,0 % de biodiesel, visto que o resultado também está em desacordo com a tendência apresentada na Figura 1. Nos ensaios realizados com o diesel B2 (2,0 % de biodiesel) verifica-se que o mesmo apresentou formação de HPAs correspondentes aos demais combustíveis preparados com adição de 1,0 %, 1,5 % e 2,5 % de biodiesel, seguindo a tendência obtida nos ensaios. Com a adição de biodiesel ao combustível, deveríamos evidenciar uma tendência decrescente proporcional ao aumento da concentração de biodiesel no combustível, devido à ausência de HPAs no biodiesel, originando-se apenas como subprodutos da combustão. Contudo, conforme figura 1, a tendência observada não se comportou de acordo com o esperado, apresentando aumento da concentração de HPAs com o aumento do percentual de biodiesel no combustível. A possível causa para esta alteração nos resultados devem-se as dificuldades para medição de HPAs em água, ocasionada por uma série de fatores. Kleine (2013) reporta sobre os problemas das medições de HPAs em água, devido, na maioria dos casos, as amostras conterem misturas de diferentes HPAs, com diferentes eficiências de fluorescência, como também solubilidade em água, sendo que esta diminui com o aumento do tamanho da molécula.

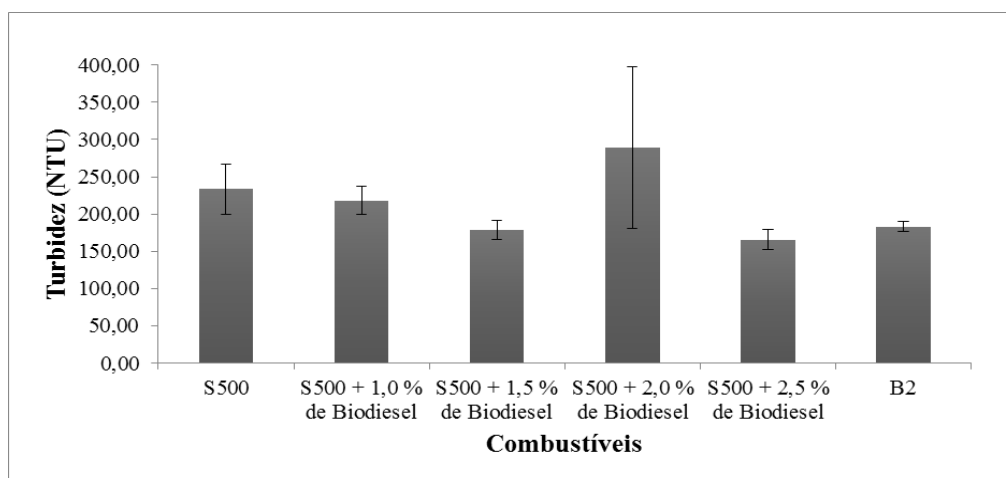
Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos possuem baixa solubilidade em água, mas são solúveis em vários solventes orgânicos, sendo altamente lipofílicos e suas afinidades por fases orgânicas, lipofílicas, aumentam com suas massas moleculares, tendendo a se dissolverem em fases apolares em detrimento de fases aquosas (SISINNO E OLIVEIRA-FILHO, 2013).

Devido à baixa solubilidade dos HPAs de maior massa molecular em água e ausência de estudos na área para efeito comparativo, sugere-se que houve a maior formação de HPAs de baixa massa molecular, ou seja, solúveis em água, nas amostras provenientes de combustíveis com maior concentração de biodiesel, explicando a tendência decrescente apresentada na figura 2.

Na determinação da turbidez utilizando método analítico baseado no fenômeno do espalhamento da radiação por partículas em suspensão, a fração da radiação espalhada é largamente dependente do tamanho das partículas existentes, todas as variáveis que podem influenciar no tamanho das partículas no momento de sua formação devem ser consideradas, tais como a concentração dos reagentes, o pH do meio, a temperatura e o tempo de agitação ou de espera, devendo ser cuidadosamente controladas a fim de reproduzir tanto quanto possível as condições de formação da suspensão. As amostras para análises de turbidez foram obtidas em triplicata para cada combustível, minimizando os possíveis desvios do ensaio. Para obtenção das amostras manteve-se as variáveis do processo controladas, tais como rotação do motor, tempo de análise, tempo de pré-



limpeza da coluna de absorção, temperatura na saída do motor e volume de amostra. A Figura 3 representa a média e o desvio padrão dos resultados de turbidez.



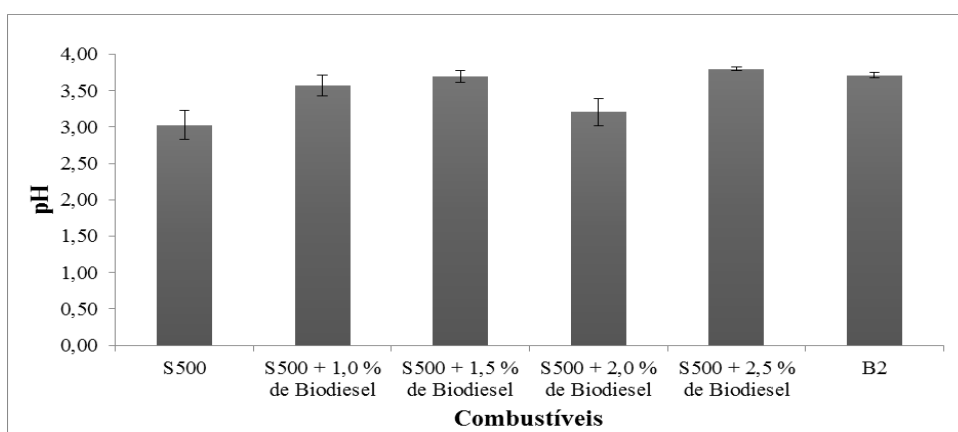
**Figura 3: Valores médios e desvio padrão para as análises de turbidez em amostras provenientes do processo de absorção de gases do sistema de exaustão do motor.**

Com as análises de turbidez pretendeu-se quantificar o material particulado proveniente da combustão incompleta que é absorvido na água conforme experimento realizado. Comparando-se os resultados obtidos na análise comprova-se que a amostra de diesel S500 puro apresentou maior turbidez em relação às amostras contendo 1,0 %, 1,5 % e 2,5 % de biodiesel de soja e diesel B2, constatando a redução nas emissões de material particulado com a adição de biodiesel no diesel. No entanto, ao compararmos os resultados obtidos para o diesel S500 puro e com concentração de 2,0 % de biodiesel, verifica-se que a amostra com 2,0 % de biodiesel apresentou maior turbidez em relação ao diesel S500 puro. Conforme já evidenciado na análise de HPAs, o resultado obtido para a amostra do combustível com concentração de 2,0 % de biodiesel não apresentou conformidade com os demais resultados. Possivelmente o desvio apresentado deve-se a contaminação das amostras de diesel S500 com 2,0 % de biodiesel. Observando-se a figura 3 é verificado que a amostra não seguiu a tendência decrescente de turbidez proporcional ao aumento do percentual de biodiesel no diesel.

Observou-se que para o diesel B2 (2,0 % de biodiesel), o mesmo apresentou turbidez correspondente aos demais combustíveis preparados com adição de 1,0 %, 1,5 % e 2,5 % de biodiesel em relação ao diesel S500 puro, contudo, o resultado da análise de turbidez para a amostra do diesel B2 apresentou valor acima do obtido para amostra de diesel S500 com 1,5 % de biodiesel, não seguindo a tendência esperada. Prevvia-se uma redução na turbidez proporcional à concentração de biodiesel. Este desvio pode ser justificado, pois a mistura de biodiesel e diesel, designada diesel B2 é um produto adquirido pronto na rede de postos Petrobrás, desconhecendo-se a origem do biodiesel utilizado no preparo do mesmo.

Comparando-se os dados apresentados na figura 3, é possível afirmar que a adição de biodiesel no diesel, reduz a turbidez de modo proporcional em relação à concentração de biodiesel, consequentemente espera-se a redução na emissão de material particulado. Conforme a ANP, para o combustível S500 o teor de enxofre é de no máximo 500 ppm, esta concentração é reduzida com a adição de biodiesel no combustível, ocorrendo assim, sua diluição. De acordo com a literatura, o biodiesel não apresenta enxofre em sua composição, sendo o enxofre um dos responsáveis pela formação de material particulado, com a adição de biodiesel no combustível a concentração de enxofre na mistura é reduzida e em consequência de sua diluição obtêm-se menor emissão de material particulado ocasionando menor turbidez na amostra conforme resultados obtidos neste estudo.

O pH das amostras está diretamente relacionado com a quantidade dos gases emitidos durante a combustão. Baird (2002) reporta sobre a acidez na água, ocasionada devido a presença de poluentes primários, como dióxido de enxofre, óxidos de nitrogênio e dióxido de carbono atmosférico dissolvido, provenientes de emissões atmosféricas. Estes são convertidos em poluentes secundários, como ácido sulfúrico, ácido nítrico e ácido carbônico, resultando na redução do pH. A figura 4 representa a média e o desvio padrão dos resultados de pH para cada combustível, sendo que as amostras foram obtidas em triplicata.



**Figura 4: Valores médios e desvio padrão para as análises de pH em amostras provenientes do processo de absorção de gases do sistema de exaustão do motor.**

Com a determinação do pH objetivou-se comprovar a influência da adição de biodiesel no diesel quanto à acidificação das amostras, em consequência das emissões de poluentes atmosféricos. Comparando-se os valores determinados na análise, comprova-se que a amostra de diesel S500 puro apresentou menor pH em relação às demais amostras, confirmando que a adição de biodiesel no diesel gera a redução nas emissões de compostos poluentes causadores da acidificação das amostras. Esta redução é consequência do elevado teor de enxofre e outros poluentes presentes no diesel S500, que quando convertidos em ácido ocasionam a redução do pH da amostra.

De acordo com os resultados demonstrados nas análises de HPAs e turbidez, o resultado obtido para o pH proveniente da amostra de diesel S500 com concentração de 2,0 % de biodiesel não apresentou concordância com os demais resultados. O desvio apresentado deve-se, conforme já mencionado, provavelmente à contaminação das amostras analisadas. Observando-se a figura 4 é verificado que esta amostra não seguiu a tendência crescente de pH com o aumento do percentual de biodiesel no diesel.

Com a determinação do pH objetivou-se comprovar a influência da adição de biodiesel no diesel quanto à acidificação das amostras, em consequência das emissões de poluentes atmosféricos. Comparando-se os valores determinados na análise, comprova-se que a amostra de diesel S500 puro apresentou menor pH em relação às demais amostras, confirmando que a adição de biodiesel no diesel gera a redução nas emissões de compostos poluentes causadores da acidificação das amostras. Esta redução é consequência do elevado teor de enxofre e outros poluentes presentes no diesel S500, que quando convertidos em ácido ocasionam a redução do pH da amostra.

De acordo com os resultados demonstrados nas análises de HPAs e turbidez, o resultado obtido para o pH proveniente da amostra de diesel S500 com concentração de 2,0 % de biodiesel não apresentou concordância com os demais resultados. O desvio apresentado deve-se, conforme já mencionado, provavelmente à contaminação das amostras analisadas. Observando-se a figura 4 é verificado que esta amostra não seguiu a tendência crescente de pH com o aumento do percentual de biodiesel no diesel.

Observou-se que para o diesel B2 (2,0 % de biodiesel), o mesmo apresentou pH correspondente aos demais combustíveis preparados com adição de 1,0 %, 1,5 % e 2,5 % de biodiesel em relação ao diesel S500 puro, seguindo a tendência esperada. Avaliando-se os dados apresentados na figura 4, é possível afirmar que as adições de biodiesel no diesel, aumentam sutilmente o pH das amostras, consequentemente espera-se a redução na emissão de poluentes primários. Estes dados reproduzem as informações constadas em literatura para o comportamento do pH.

Mesmo a fumaça não representando todo o material particulado emitido pelo motor, sua medição pode auxiliar na detecção de alguns problemas ocorridos no motor, como as condições de óleo lubrificante misturando-se demasiadamente na câmara de combustão, bicos injetores não fechando corretamente e insuficiência de ar devido a filtro obstruído (BRUNETTI, 2012).

A média dos resultados obtidos para a opacidade dos gases provenientes da combustão verificada no motor está representada conforme tabela 1. Os testes foram realizados em triplicata.

**Tabela 1: Valores médios de opacidade dos gases provenientes da combustão.**

| Combustível            | Opacidade |
|------------------------|-----------|
| S500                   | 8         |
| S500 + 1,0 % Biodiesel | 7         |
| S500 + 1,5 % Biodiesel | 7         |
| S500 + 2,0 % Biodiesel | 7         |
| S500 + 2,5 % Biodiesel | 7         |
| B2                     | 7         |

Tabile et al. (2009) verificou que a opacidade foi reduzida à medida que aumentou-se a concentração de biodiesel no combustível. Segundo Maziero et al. (2006) isto se deve à ausência de enxofre no biocombustível, sendo que o enxofre compartilha o oxigênio disponível com o carbono resultante da queima parcial, aumentando a produção de material particulado.

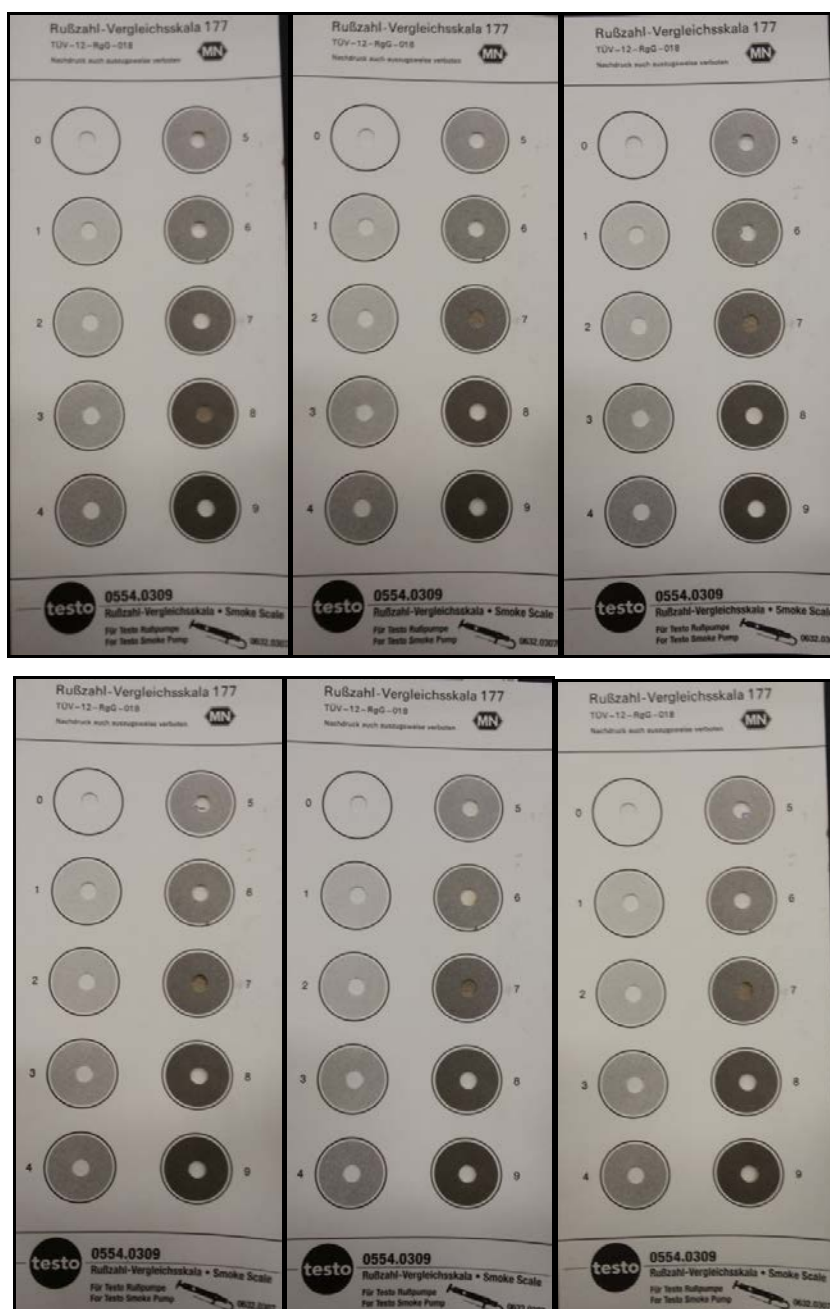
Segundo Brunetti (2012) os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos formados na combustão agem como elementos de iniciação ou principais precursores das pequenas partículas de fuligem.

Observando-se os dados obtidos, conforme Tabela 1, verifica-se que o combustível diesel S500 puro apresentou maior resultado de opacidade em relação aos demais combustíveis com adição de biodiesel. Este resultado representa o esperado de acordo com a literatura, pois a ausência de enxofre e o maior teor de oxigênio presente no biodiesel gera redução na quantidade de material particulado durante a combustão.

Realizando-se comparação entre os resultados atingidos para as amostras de diesel S500 com 1,0 %, 1,5 %, 2,0 % e 2,5 % de biodiesel e diesel B2, verifica-se que não houve diferença nos resultados. Possivelmente esta igualdade deve-se a dois principais fatores: um deles justifica-se pela baixa sensibilidade do método utilizado para determinação da opacidade, o outro fator deve-se a baixa concentração de biodiesel adicionada ao diesel, causando pouca alteração de opacidade nas amostras analisadas.

O índice de fuligem indica rapidamente a qualidade da queima. A escala de comparação é um guia para mostrar a qualidade da fumaça. Conforme tabela 1, os resultados de opacidade obtidos para as amostras testadas foram elevados (índice 8 para o diesel S500 puro e índice 7 para os demais combustíveis), considerando que o valor máximo da escala é de 9 conforme apresentado na Figura 5. Isto pode ser explicado pela falta de ar durante a combustão, gerando maior fuligem e consequentemente maior opacidade nas amostras avaliadas.





**Figura 5: Análise de opacidade para o combustível diesel puro, em concentrações de 1,0 %, 1,5 %, 2,0 % e 2,5 % de biodiesel e para diesel B2 respectivamente.**

Os resultados obtidos para a análise fluorimétrica não foram satisfatórios, dificultando a caracterização da influência nas emissões de HPAs com a adição de biodiesel de soja no diesel S500. Para sua caracterização, sugere-se que em novos trabalhos seja realizada a análise cromatográfica das amostras para obtenção de dados precisos.

Comprovou-se com os ensaios realizados, relação entre os resultados de turbidez e pH das amostras analisadas. Concluiu-se que a maior concentração de biodiesel no combustível reduz a turbidez, consequência da menor emissão de material particulado, devido ao menor teor de enxofre no combustível. Para o ensaio de pH constatou-se um aumento nos valores deste parâmetro com a adição gradativa de biodiesel, decorrente também do menor teor de enxofre no combustível, reduzindo a formação de poluentes secundários, como os ácidos, que acidificam as águas e reduzem seu pH.

Na determinação da opacidade, os resultados representaram o esperado de acordo com a literatura, verificando a redução da opacidade com a adição de biodiesel no diesel S500, consequente também da ausência de enxofre no biodiesel, gerando a redução na quantidade de material particulado durante a combustão. Contudo, verificou-se pouca diferença entre os resultados obtidos a partir do diesel S500 com adições de biodiesel e diesel B2. Sugere-se, para melhor precisão dos resultados, adotar um opacímetro digital para avaliação do parâmetro, assim como testes com maiores concentrações de biodiesel no diesel.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AMARAL, L.A, et al. Água de consumo humano como fator de risco à saúde em propriedades rurais. Revista de Saúde Pública. São Paulo, v.37, n.4, 2003.
2. BAIRD, C. Química Ambiental. 2. Ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.
3. BRAUN, S.; APEL, L. G.; SCHMAL, M. A poluição gerada por máquinas de combustão interna movidas a diesel – a questão dos particulados. Estratégias atuais para a redução e controle das emissões e tendências futuras. Química Nova, vol. 27, p. 472-482, 2003.
4. BRUNETTI, F. Motores de combustão interna. São Paulo: Blücher, 2012.
5. FERREIRA, S. L.; SANTOS, A. M. D.; SOUZA, G. R. D.; POLITO, W. L.; MÓDOLO, D. L. Análise por cromatografia gasosa de BTEX nas emissões de motor de combustão interna alimentado com diesel e mistura diesel-biodiesel (B10). Química Nova, vol. 31, p. 539-545, 2008.
6. FYNLAYSON-PITTS, B.J.; pitts Jr, J.N. Chemistry of upper and lower atmosphere - Theory, experiments, and applications. New York: Academic, 2000. 969p.
7. KLEINE, T. Cinética da toxicidade aguda da fração solúvel de compostos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) oriundas do petróleo em microcrustáceos marinhos. 2013. 91f. Dissertação (Especialização em Saúde e Meio Ambiente) – Universidade da Região de Joinville. Joinville.
8. LIN, C. Y.; HUANG, J. C. An oxygenating additive for improving the performance and emission characteristics of marine diesel engines. Ocean Engineering. Issue 13, v. 30, p. 1699-1715, 2003.
9. MAZIERO, J. V. G.; CORRÊA, I. M.; TRIELLI, M. A.; BERNARDI, J. A.; D'AGOSTINI, M. F. Avaliação de emissões poluentes de um motor diesel utilizando biodiesel de girassol como combustível. Engenharia na Agricultura, Viçosa, out/dez. 2006.
10. SCHWARZENBACH, R. P.; GSCHWEND, P. M.; IMBODEN, D. M. Environmental Organic Chemistry: John Wiley & Sons, Inc., 2005.
11. SILVA, P. R. F. D.; FREITAS, T. F. S. D. Biodiesel: o ônus e o bônus de produzir combustível. Ciência Rural, v. 38, p. 843-851, 2008.
12. SISINNO, C. L. S.; OLIVEIRA-FILHO, E. C. Princípios de Toxicologia Ambiental. 1. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2013.
13. TABILE, R. A.; LOPES, A.; DABDOUB, M. J.; DA CAMARA, F. T.; FURLANI, C. E. A.; DA SILVA, R. P. Biodiesel de mamona no diesel interior e metropolitano em trator agrícola. Engenharia Agrícola, Jaboticabal, jul/set. 2009. Disponível em <<http://www.scielo.br/pdf/eagri/v29n3/a08v29n3.pdf>>. Acesso em: 13 abr. 2015.
14. TOMASZEWSKI, J. E.; SMITHENRY, D. W.; CHO, Y.-M.; LUTHY, R. G.; LOWRY, G. V.; REIBLE, D.; MACEK, T.; SURÁ, M.; CHRASTILOVA, Z.; DEMNEROVA, K.; MACKOVÁ, M.; PAVLIKOVÁ, D.; SZEKERES, M.; SYLVESTRE, M. Treatment and Containment of Contaminated Sediments. In: D. Reible e T. Lanczos (Ed.). Assessment and Remediation of Contaminated Sediments: Springer Netherlands, 2006. Treatment and Containment of Contaminated Sediments, p.137-178.
15. ZHANG, Z. H.; TSANG, K. S.; CHEUNG, C. S.; CHAN, T. L.; YAO, C. D. Effect of fumigation methanol and ethanol on the gaseous and particulate emissions of a direct-injection diesel engine. Atmospheric Environment. Issue 11, v.45, p.2001-2008, 2011.
16. ZHU, M.; MA, Y.; ZHANG, D. An experimental study of the effect of a homogeneous combustion catalyst on fuel consumption and smoke emission in a diesel engine. Energy. Issue 10, v.36, p.6004-6009, 2011.