

X-032 - AVALIAÇÃO DA FORMAÇÃO DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS EM MEIO AQUOSO PELA COMBUSTÃO DO DIESEL S10 E BLENDS DE BIODIESEL E BUTANOL

Luciano André Deitos Koslowski⁽¹⁾

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.

Silvana Licodiedoff⁽²⁾

Professora e Pesquisadora do Departamento de Engenharia Sanitária da Universidade do Estado de Santa Catarina-UDESC/CEAVI/CAV.

Edésio Simionato⁽³⁾

Professor e Pesquisador do Departamento de Química e do Mestrado em Química da Universidade Regional de Blumenau/FURB.

Cleiton Vaz⁽⁴⁾

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.

Humberto Gracher Riella⁽⁵⁾

Professor do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina-UFSC. Pesquisador Doutor do Programa de Pós Graduação de Engenharia Química e de Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina- UFSC.

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

RESUMO

A crescente demanda energética causa pressões intensas para o uso das reservas mundiais de petróleo como fonte de combustível, promovendo o esgotamento desse recurso natural e a poluição do meio ambiente associada à sua queima, sendo que, na atual década, a maior parte da energia gerada e consumida no planeta é proveniente da queima de combustíveis fósseis, especificamente o petróleo, o carvão e o gás natural. Os álcoois como o metanol, etanol e butanol são alternativas competitivas em função da sua natureza líquida, alta concentração de oxigênio, elevada octanagem e produção a partir de fontes renováveis de biomassa, além de serem utilizados em algumas técnicas como as blends binárias ou ternárias de álcool, diesel e biodiesel para alimentação de motores a diesel, que reduzem as emissões atmosféricas, sem alterar o desempenho dos motores. Atualmente, o biodiesel é uma alternativa aos combustíveis fósseis, sendo sua inserção no mercado eminente. Os testes de combustão foram realizados em triplicata com tempo total de 5 minutos, utilizando-se um motor a diesel estacionário modelo BRANCO 5HP acoplado a uma coluna de absorção de aço inox com fluxo de água em contracorrente com recheio de pellets de cerâmica. As amostras de água foram obtidas na base da coluna. A quantificação química de HPAs absorvidos na água realizado com sonda fluorimétrica Enviroflu TRIOS apresentou, para o diesel S10, S10+1% biodiesel, S10+1,5% biodiesel, S10+2% biodiesel, S10+2,5% biodiesel, concentrações de 28,56 µg.L⁻¹, 39,74 µg.L⁻¹, 38,50 µg.L⁻¹, 36,2 µg.L⁻¹ e 56,25 µg.L⁻¹ respectivamente. Para as blends S10+1% butanol, S10+1,5% butanol, S10+2% butanol, S10+2,5% butanol, concentrações de 42,50 µg.L⁻¹, 48,33 µg.L⁻¹, 50,25 µg.L⁻¹, e 51,2 µg.L⁻¹ respectivamente. A presença na água de HPAs pode alterar a composição da água, fornecendo um ambiente adverso à biota no momento de saída da coluna. O pH apresentou valores na faixa de 3,0 a 4,0 para todas as amostras, sendo que o pH da água é influenciado diretamente pelos gases de combustão. O consumo de combustível medido através de uma bureta conectada ao motor se mostrou maior com o diesel S10, constatando a eficiência da adição de biodiesel e butanol no diesel.

PALAVRAS-CHAVE: Diesel S10, butanol, biodiesel, HPA's, Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos.

INTRODUÇÃO

Os motores a diesel constituem uma das principais fontes energéticas para veículos de transporte em terra e mar e auxiliam na prosperidade da economia mundial. O emprego dos motores a diesel apresentam elevada demanda 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).

As emissões de materiais particulados dos motores diesel tem recebido atenção crescente em função dos possíveis efeitos adversos à saúde humana e ao meio ambiente, além disso, o aumento do preço do petróleo tem criado pressões para a redução do consumo de óleo diesel. Essas condições levam os pesquisadores e buscarem alternativas para substituir o diesel em todo ou em parte, buscando uma redução nas emissões gasosas e no material particulado (SONG et al., 2007). Nesse contexto, vários compostos oxigenados têm sido considerados, baseado na sua disponibilidade, preço, toxicidade, segurança e compatibilidade com o óleo diesel. Dentre esses oxigenados o biodiesel, etanol e metanol são os mais investigados, além do dietileno glicol dimetil éter (DI et al., 2010).

O aumento do oxigênio proveniente das blendas causa redução na opacidade da fumaça, na concentração de massa particulada, concentração de NOX (DI et al., 2010; GOLDSWORTHY, 2013), porém as frações de compostos orgânicos solúveis é aumentada (DI et al., 2010; 2009). Resultados semelhantes foram observados por (SONG et al., 2007) em que poderiam resultar em maior redução das emissões, efeito indeterminado sobre o NOX e emissões de HPA crescentes com o crescimento de teor de etanol nas misturas de etanol-diesel. Outra investigação reforça que o uso de blendas alcoólicas são benéficas para as emissões de NO_x e material particulado, porém acrescentam quantidade de hidrocarbonetos, CO e NO₂, sendo o metanol causador de influência maior nesse aspecto que o etanol (ZHANG et al., 2011). KUMAR et al., 2013 citam que o uso de blendas de butanol com diesel apresentam a melhor alternativa com relação a emissões e propriedades superiores do combustível, quando comparadas com blendas de metanol e etanol. Outros aditivos oxigenados também conseguem melhorar o desempenho dos motores diesel e reduzem emissões como o di-metóxi-metanol e di-metóxi-propano (SATHIYAGNANAM e SARAVANAN, 2008), além das blendas de diesel e biodiesel.

Apesar do uso de biodiesel já ser uma realidade em vários países do mundo, estudos demonstram que as emissões são aproximadamente dependentes de forma linear referente à composição da blenda, quando consideradas as legislações em vigor. Porém, foram observados efeitos negativos de blendas com respeito à mutagenicidade, especialmente ao diesel B20 (20% biodiesel-80% diesel). Considerando a totalidade da energia consumida no mundo, a maior parcela está voltada ao petróleo, carvão e gás natural. Mesmo com as previsões de esgotamento dessas fontes no futuro, a poluição causada pelas emissões gasosas da queima desses combustíveis fósseis é de grande importância, visto os riscos à saúde das pessoas e aos ecossistemas em todo o planeta (FERRARI et al., 2005).

O óleo diesel um derivado do petróleo utilizado amplamente no Brasil como combustível, é constituído principalmente por hidrocarbonetos de cadeia longa, por enxofre, nitrogênio e oxigênio, estes três últimos em baixas concentrações. O transporte de cargas no Brasil está apoiado, principalmente, no uso de veículos movidos por motores a diesel, por via rodoviária. Para atender o mercado nacional, as refinarias da Petrobras são operadas com prioridade para a produção desse combustível, o qual a produção corresponde a cerca de 34% do volume do petróleo processado no país (FERRARI et al., 2005). Os poluentes emitidos pela combustão do diesel causam problemas ecológicos reconhecidos em todo o mundo, como a destruição da camada de ozônio, aumento do aquecimento global, chuva ácida, etc. Os motores a diesel de embarcações emitem material particulado, fumaça preta e carregam diversos compostos carcinogênicos de elevado impacto à saúde humana e aos ecossistemas. Algumas investigações para reduzir os poluentes dessas emissões são de fundamental importância para a saúde humana, meio ambiente e para a prosperidade da vida na Terra (LIN e HUANG, 2003).

A composição dos gases de combustão de diesel depende de vários fatores como o tipo de diesel ou biodiesel, tipo de motor, condições de operação, presença de catalisadores, temperatura, pressão e umidade (BORRÁS et al., 2009).

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, é classificada como poluente orgânico persistente (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 e butanol adicionadas ao combustível diesel S10 em um motor de combustão interna, avaliando parâmetros que indicam a emissão de poluentes atmosféricos.

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho foram avaliados os compostos provenientes da combustão de um motor a diesel, utilizando como combustível óleo diesel S10 e soluções com quatro concentrações diferentes de biodiesel de soja e de butanol, avaliando a variação da concentração de biodiesel no diesel e de butanol no diesel. 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.

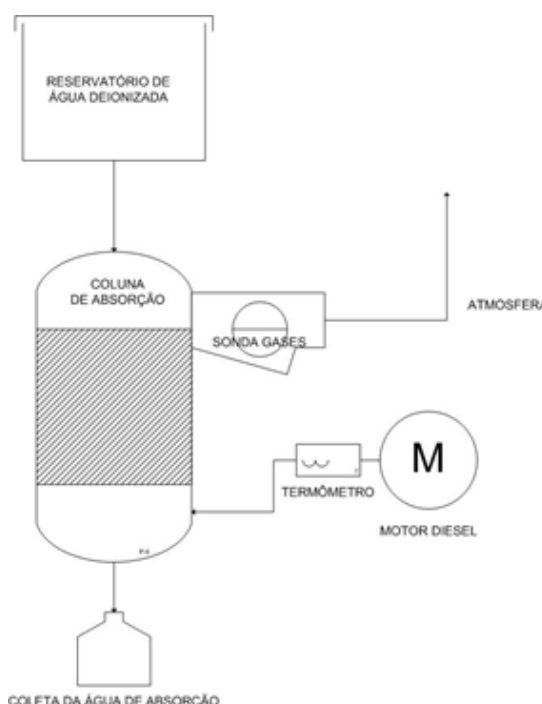


Figura 1: Diagrama esquemático do sistema de absorção de gases.

Para o preparo do combustível e realização dos ensaios utilizou-se o diesel S10 adquiridos na rede de postos de combustível Petrobrás. O biodiesel de soja utilizado na composição da mistura com diesel S10 foi fornecido por uma usina piloto localizada no estado do Paraná e o butanol utilizado o butanol P.A. 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 e quatro soluções de 300 mL de amostra de butanol com concentrações de 1,0 %, 1,5 %, 2,0 % e 2,5 % de butanol. 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 rotação do motor foi ajustada em aproximadamente 3000 rpm, utilizando um tacômetro (modelo MINIPA MDT 2238-A). O ajuste da rotação foi realizado de forma a obter dados comparativos mais padronizados na combustão do diesel S10 e suas blendas, conforme orientação do fabricante a unidade de comando do motor necessita saber em quais posições se encontram os pistões a cada instante e qual a velocidade de rotação do motor. O sensor de rotação é de extrema importância, pois tem a função de medir o sinal de rotação do motor e o sistema de gerenciamento para atender ao objetivo de correto funcionamento do sistema. Foi estabelecido o tempo de cinco minutos de funcionamento do motor com aceleração constante para seu aquecimento, bem como estabilização das emissões geradas. O consumo de combustível foi mensurado para o diesel S10 e suas blendas.

RESULTADOS E CONCLUSÕES

Realizou-se a análise de fluorimetria para identificar a influência da adição de biodiesel de soja e de butanol nas emissões de HPAs formados durante a combustão de misturas com o diesel S10. 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). Lin et al. (2012) testaram blendas de diesel com adição de butanol e pequenas porcentagens de água. Os resultados apresentaram redução na emissão de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos conforme se aumentou a porcentagem de butanol nas blendas. Segundo os autores, as emissões de HPAs foram influenciadas pelo teor de aromáticos contidos no combustível, e a maior razão de butanol resultou em redução das emissões de HPAs. O conteúdo de oxigênio promoveu combustão mais completa, retardando a formação de HPAs, principalmente o seu precursor, benzeno, e acelerou a degradação dos compostos. 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 1, assim como o desvio padrão apresentado nesta análise.

A média dos valores de turbidez, rotação, temperatura do motor, HPAs, consumo de combustível, opacidade e pH para os testes em triplicata realizados com o combustível S10 e suas blendas de biodiesel são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Valores médios dos resultados da combustão do diesel S10 e blendas de biodiesel.

MÉDIA ± DP*	S10	S10+1% Biodiesel	S10+1,5% Biodiesel	S10+2% Biodiesel	S10+2,5% Biodiesel
Turbidez (NTU)	236 ± 27,22	130 ± 10,58	126 ± 11,68	172 ± 3,79	130 ± 24,02
Rotação (rpm)	3060 ± 4,73	3054 ± 6,93	3025 ± 9,5	3025 ± 7,51	3017 ± 6,11
Temp. motor (°C)	138 ± 1,00	140 ± 1,00	139 ± 1,73	136 ± 1,15	139 ± 1,53
HPAs (mcg/L)	28,56 ± 4,30	39,74 ± 3,66	38,50 ± 2,08	36,2 ± 1,86	56,25 ± 4,71
Consumo (mL)	27,5 ± 0,5	28 ± 2,00	26 ± 0,25	25 ± 0,58	26 ± 0,36

A média dos valores de turbidez, rotação, temperatura do motor, HPAs, consumo de combustível, opacidade e pH para os testes em triplicata realizados com o combustível S10 e suas blendas de butanol são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Valores médios dos resultados da combustão do diesel S10 e blendas de butanol.

MÉDIA ± DP*	S10	S10+1% Butanol	S10+1,5% Butanol	S10+2% Butanol	S10+2,5% Butanol
Turbidez (NTU)	232 ± 33,50	215 ± 21,10	194 ± 22,70	168 ± 21,90	137 ± 33,00
Rotação (rpm)	3060 ± 4,73	3037 ± 19,34	3036 ± 12,47	3044 ± 22,11	3050 ± 11,11
Temp. motor (°C)	138 ± 1,00	137,33 ± 1,04	136 ± 1,73	140 ± 1,40	142 ± 1,80
HPAs (mcg/L)	42,50 ± 4,30	48,33 ± 3,66	50,25 ± 2,08	51,20 ± 1,86	57,25 ± 4,71
Consumo (mL)	27,5 ± 0,41	28 ± 0,71	26,17 ± 0,24	28,67 ± 2,36	28 ± 0,40

A dificuldade em manter o acelerador do motor a uma rotação de 3000 rpm, foi evidenciado pelo elevado desvio padrão observado nos resultados apresentados na Tabela 1 e 2 respectivamente. No caso do controle da turbidez se observam que os elevados valores acima do recomendado pela OMS (5 NTU), podem estar correlacionados com a presença de sujidade e impurezas na coluna, provenientes dos vários testes realizados na coluna e pela difícil limpeza do recheio. Para os outros parâmetros analisados nos testes, o desvio padrão está baixo, indicando uma homogeneidade nos resultados.

TURBIDEZ

O resultado apresentado pelo combustível S10 é o que apresenta o maior valor para o ensaio de turbidez. Justifica-se este valor pela combustão incompleta do diesel S10 comparativamente às blendas de diesel utilizadas nos testes, devido à alta formação de CO pela combustão incompleta do combustível resultando em uma maior produção de material particulado. Observa-se, também, a proximidade dos resultados para a blenda diesel S10 +2% biodiesel. Observou-se que o valor médio de turbidez encontrado para o diesel S10 puro é mais elevado que o das blendas e que há uma tendência na diminuição da turbidez conforme se aumenta a quantidade de butanol nas blendas. O teste de Kruskal-Wallis de análise de variância realizado pelo software Minitab 17 indicou resultado de p-valor igual a 0,05. Com este valor, entende-se que o teor de butanol nas blendas apresenta diferenças estatísticas significativas em relação à variável resposta, a turbidez (para um intervalo de confiança de 95 %). Ou seja, o teor de butanol na blenda influencia na turbidez da água de absorção. A turbidez é a medida de absorção de luz pela água. É a dificuldade de um feixe de luz atravessar uma quantidade de água, conferindo-a uma aparência turva. A turbidez reduz a penetração de luz na água, prejudicando a fotossíntese das algas e plantas aquáticas submersas. As partículas em suspensão localizadas na superfície ou próximo podem absorver mais calor da luz solar, o que aumenta a temperatura da camada superficial da água. Lin et al. (2012), em seu estudo com blendas de diesel e butanol a 5 %, 10 %, 15 %, 20 % e 25 %, obteve redução significativa de material particulado, conforme aumentou o teor de butanol na blenda. Essa redução se deve à quantidade de oxigênio presente no butanol, que aumentou as reações de oxidação, resultando em combustão mais completa do combustível.

ROTAÇÃO E CONSUMO DE COMBUSTÍVEL

A Figura 1 apresenta a variação da rotação para as diferentes composições de combustíveis testados.

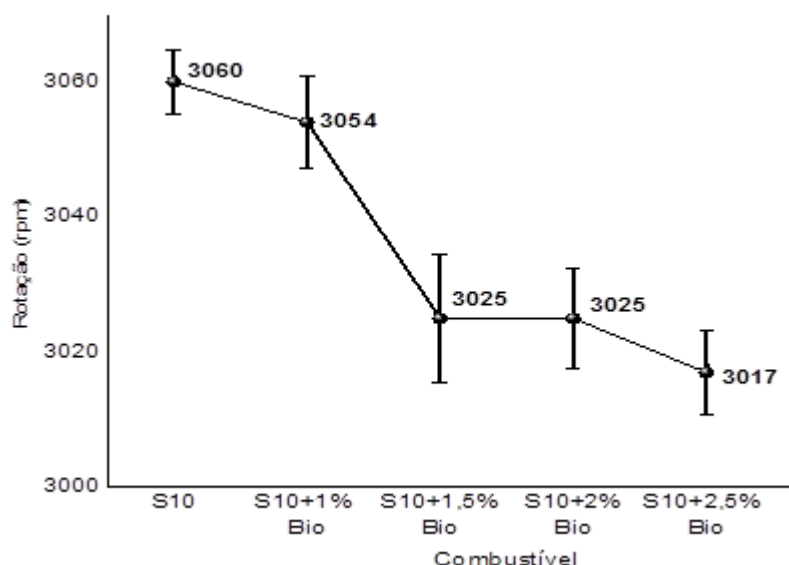


Figura 1: Relação da rotação e o combustível 10 e blends de biodiesel.

Uma maior rotação exercida pelo motor eleva o consumo de combustível e conseqüentemente o aumento das emissões. A relação entre o motor e o combustível não é prejudicada pela adição de biodiesel, não sendo necessária adaptação do motor, pois a maior massa específica compensa o menor poder calorífico. O resultado apresentado pelo combustível S10 é o que apresenta o maior valor para o ensaio de turbidez.

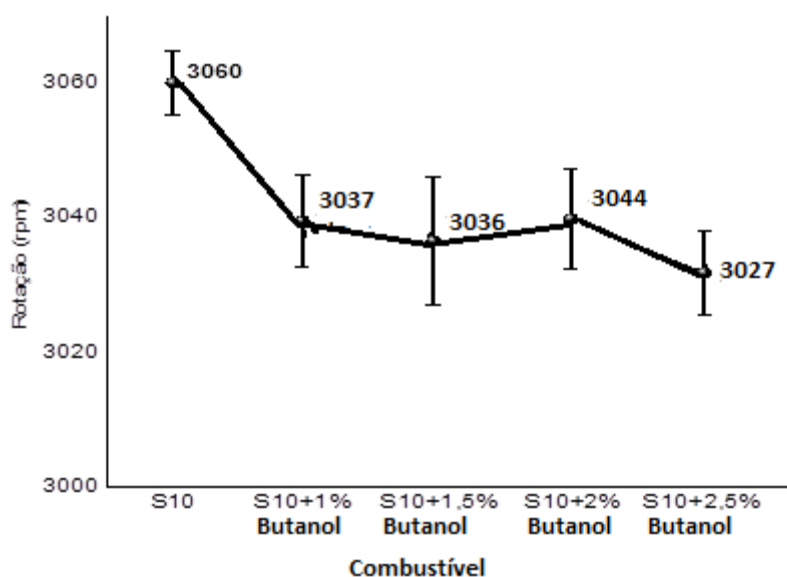


Figura 2: Relação da rotação com o combustível S10 e blends de butanol

Os desvios-padrão das médias das blends contendo 0 %, 1 %, 1,5 %, 2 % e 2,5 % foram 0,58, 0,29, 0,12, 0,29 e 0,29 mL, respectivamente. Observou-se pelas Figuras 1 e 2 que as blends apresentaram médias superiores de consumo em relação ao diesel puro, sendo esse aumento maior quanto mais butanol está presente na blend. O teste de Kruskal-Wallis de análise de variância realizado pelo software Minitab 17 indicou resultado de p-valor igual a 0,116. Como este valor é superior a 0,05, entende-se que o teor de butanol nas blends não apresenta diferenças estatísticas significativas em relação à variável resposta, o consumo de combustível, para um intervalo de confiança de 95 %. A rotação média do motor durante os experimentos foi de $3021,2 \pm 12,15$ rpm. Segundo Lin e Huang (2003), o consumo de combustível está diretamente ligado à rotação do motor e ao poder calorífico do combustível. Quanto maior a rotação e menor o poder calorífico, maior o consumo apresentado. Esse comportamento de aumento de consumo foi encontrado por alguns autores. Rakopoulos et

al. (2010), Dogan (2011), Lin et al. (2012) e Sandalci et al. (2014, web) demonstraram em seus estudos que com o aumento de butanol nas blendas, o consumo de combustível aumenta, uma vez que o poder calorífico do butanol, assim como das blendas, é menor que o do diesel puro. O aumento de consumo das blendas seria necessário para poder gerar o mesmo torque no motor, quando utilizando diesel puro como combustível. Yoshimoto et al. (2013) fazem observações similares: além do baixo poder calorífico do 1-butanol e do óleo de palma de metil éster, ambos utilizados como aditivos ao diesel, quantidades maiores de combustível injetado são necessárias para manter as condições especificadas de potência.

TEMPERATURA DO MOTOR

A Figura 3 apresenta as médias dos resultados encontrados da temperatura dos gases de combustão na saída do escapamento do motor pela medição por termopar, após 5 minutos de funcionamento do motor.

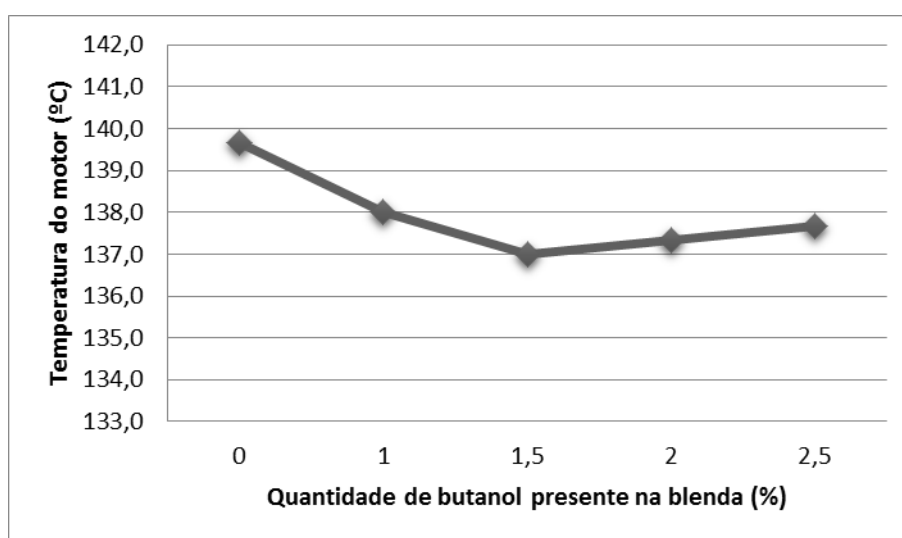


Figura 3 – Médias dos valores de temperatura dos gases de combustão para o diesel S10 e blendas de butanol.

Os desvios-padrão das médias dos valores de temperatura do motor, ao realizar combustão das blendas contendo 0 %, 1 %, 1,5 %, 2 % e 2,5 % de butanol foram 1,5, 0,6, 1,5, 2,3 e 0,6 °C, respectivamente. Observou-se pela Figura 13 que as médias das temperaturas dos gases de combustão após queima das blendas foram inferiores à média de temperatura quando utilizado diesel puro. Há uma tendência em diminuir a temperatura conforme se aumenta o teor de butanol, mas com 2 % e 2,5 % a temperatura eleva levemente. O teste de Kruskal-Wallis de análise de variância realizado pelo software Minitab 17 indicou resultado de p-valor igual a 0,301. Como este valor é superior a 0,05, entende-se que o teor de butanol nas blendas não apresenta diferenças estatísticas significativas em relação à variável resposta, a temperatura do motor, para um intervalo de confiança de 95 %.

Há alguns parâmetros que influenciam a temperatura dos gases de exaustão, como poder calorífico e calor latente de vaporização do combustível. De acordo com os estudos de Dogan (2011), a variação do teor de butanol de 5 % a 20 % nas blendas com diesel diminuiu a temperatura dos gases de combustão devido ao baixo poder calorífico e ao elevado calor latente de vaporização das blendas. Aumentando o conteúdo de oxigênio, diminui-se a quantidade de energia do combustível e, consequentemente, a temperatura na câmara de combustão. Além desses dois fatores, Rakopoulos et al. (2010) acrescenta que conforme se eleva o teor de butanol na blenda, o qual variou de 8 % até 24 %, ocorre o aumento da eficiência térmica dos combustíveis, causando diminuição na temperatura dos gases de combustão. Essa diminuição também é apresentada nos estudos de Sandalci et al. (2014, web), Lin et al. (2012) e Lin e Huang (2003). Sandalci et al. (2014, web) estudaram a influência de etanol em blendas com diesel a 25 % e 30 % em diferentes rotações do motor, sendo as mais altas temperaturas encontradas na rotação mais elevada (2000 rpm). Lin et al. (2012) avaliaram blendas com porcentagens de 5 % a 25 % de butanol em diesel. E utilizando um aditivo oxigenado diferente,

mas também avaliando diferentes rotações de motor, Lin e Huang (2003) estudaram blendas de diesel com monoacetato de etileno glicol em porcentagens de 5 % e 10 %.

Avaliando-se os dados apresentados na Tabela 2 para consumo médio de combustível, verifica-se que o diesel S10 puro apresentou maior consumo em relação aos combustíveis diesel S10 com 1,0 % e 1,5 %, 2,0% e 2,5% de biodiesel, não condizentes com a literatura consultada. Prevvia-se um aumento gradativo no consumo de combustível com a adição de biodiesel, o que é evidenciado comparando-se o diesel S10 puro com o diesel S10 com 2,0 % e 2,5 % de biodiesel. Comparando-se o consumo dos combustíveis diesel S10 com 1,0 %, 1,5 % e 2,5 % de biodiesel, constata-se que houve aumento no consumo com a adição de biodiesel, este resultado está de acordo com a literatura, sendo que o biodiesel possui menor poder calorífico em relação ao diesel, acarretando em um maior consumo de combustível conforme observado na tabela 2.

HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPA's)

Os resultados encontrados pela análise de HPA (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos) por meio da sonda HPA Enviroflu, das amostras de água retiradas da coluna de absorção após 5 minutos de funcionamento do motor, são mostrados na Figura 11, a qual relaciona as médias dos valores de HPAs e as porcentagens de butanol contidas nas blendas. Estes resultados não consideram que todos os HPAs foram absorvidos pela água, em função da baixa solubilidade desses compostos. Buscou-se realizar uma comparação entre o diesel S10 e as blendas. Os desvios-padrão das médias dos valores de HPAs solubilizados em água foram 2,48, 1,12, 0,43, 1,63 e 1,21 µg/L, para as blendas contendo 0 %, 1 %, 1,5 %, 2 % e 2,5 % de butanol, respectivamente. Observou-se pela Figura 4 que as blendas de diesel com butanol obtiveram médias menores de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos solubilizados em água em comparação com diesel S10 puro, havendo maior diminuição quanto mais butanol compõe a blenda.

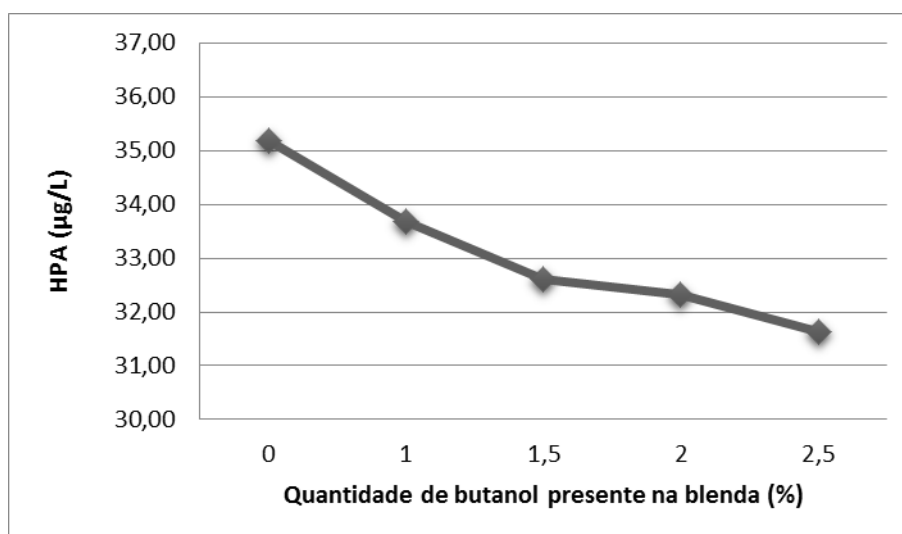


Figura 4 – Médias dos valores de HPAs para o combustível S10 e blendas de butanol solubilizados em água.

O teste de Kruskal-Wallis de análise de variância realizado pelo software Minitab 17 indicou resultado de p-valor igual a 0,264. Como este valor é superior a 0,05, entende-se que o teor de butanol nas blendas não apresenta diferenças estatísticas significativas em relação à variável resposta, os HPAs solubilizados em água, para um intervalo de confiança de 95 %. Mesmo não sendo possível observar diferenças estatísticas significativas, a análise do gráfico demonstra uma tendência de redução das emissões de HPA.

Os HPAs são formados pela combustão incompleta de matéria orgânica, em condições de baixa pressão, elevada temperatura e curto tempo (MEIRE, AZEREDO e TORRES, 2007). Formam-se junto às paredes da câmara onde a temperatura não é suficiente para completar a reação, ou em regiões da câmara onde a mistura é excessivamente rica ou pobre. Os hidrocarbonetos aromáticos, devido à sua grande estabilidade química, tornam mais difícil o rompimento das ligações do anel, conferindo a estes compostos grande resistência à autoignição (BRUNETTI, 2012).

Lin et al. (2012) testaram blendas de diesel com adição de butanol e pequenas porcentagens de água. Os resultados apresentaram redução na emissão de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos conforme se aumentou a porcentagem de butanol nas blendas. Segundo os autores, as emissões de HPAs foram influenciadas pelo teor de aromáticos contidos no combustível, e a maior razão de butanol resultou em redução das emissões de HPAs. O conteúdo de oxigênio promoveu combustão mais completa, retardando a formação de HPAs, principalmente o seu precursor, benzeno, e acelerou a degradação dos compostos.

Sendzikiene, Makareviciene e Janulis (2006) estudaram a influência do teor de oxigênio no diesel, utilizando metil éster de óleo de semente de couve-nabiça e etanol em blendas com diesel. Concluíram que o conteúdo de oxigênio e a rotação do motor influenciam nas emissões de HPAs, comparando rotações de 1200 e 2000 rpm. As emissões de HPAs são maiores em 2000 rpm, e entre as blendas que sofreram combustão nessa rotação, observou-se que as emissões diminuem conforme se aumenta o teor de oxigênio. Concentrações de contaminantes nos gases de exaustão dependem grandemente do conteúdo de oxigênio, uma vez que este aumenta a temperatura de combustão e diminui o poder calorífico do combustível, assim como a capacidade (energia) do motor.

Yoshimoto et al. (2013) obtiveram em seu estudo resultados de hidrocarbonetos que não participaram da combustão, indicando que mesmo com aumento de teor de oxigênio no combustível, ainda ocorre combustão incompleta, formando hidrocarbonetos e monóxido de carbono.

Rakopoulos et al. (2012) e Rakopoulos et al. (2010) também apresentaram resultados de hidrocarbonetos emitidos para a atmosfera, após uso de solventes oxigenados como aditivos. Um dos motivos é o alto calor de vaporização do solvente oxigenado, causando vaporização mais lenta, assim como mais lenta e pobre a mistura de combustível e ar na câmara, prejudicando a combustão. Em ambos os casos, o aumento de aditivo na blenda aumentou a quantidade de hidrocarbonetos liberados para a atmosfera.

Rakopoulos (2013) apresentou ainda outras causas das emissões de hidrocarbonetos. Aumento de borrifos causando colisões indesejadas do combustível contra as paredes da câmara de combustão, fazendo com que a chama se extinga, causando aumento de zonas “pobres”, onde a chama não existe na câmara.

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 S10, para efeito comparativo aplicou-se a mesma análise para o diesel S10 puro. 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.

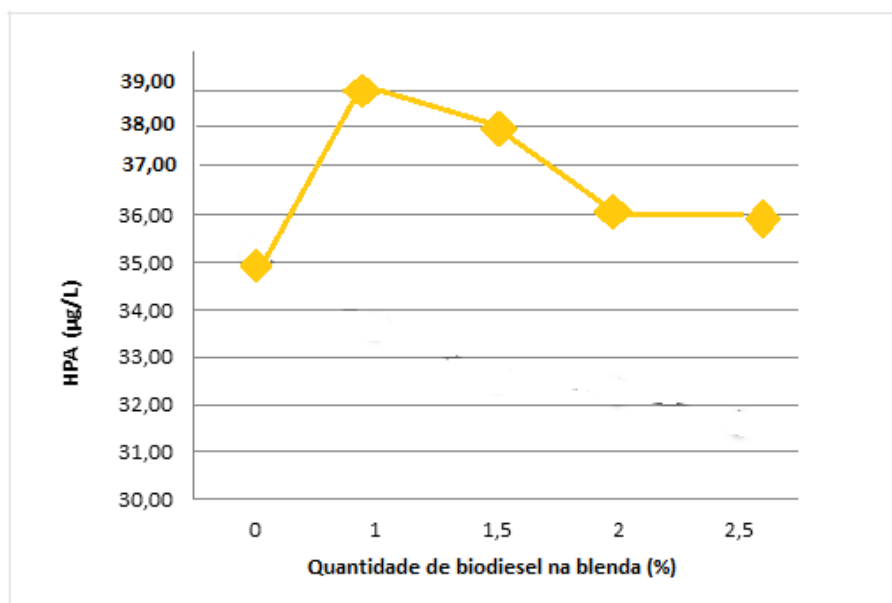
As características dos HPAs formados dependem de vários fatores, entre eles está a temperatura envolvida, além do tempo de reação e a matéria orgânica utilizada (SISINNO E OLIVEIRA-FILHO, 2013).

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).

A Figura 5 apresenta os dados referente a adição de biodiesel no diesel S10. Com a adição de biodiesel ao combustível, seria plausível 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 5, 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).



Observa-se pelos resultados apresentados na Figura 5, que o uso de blends de diesel com biodiesel impactou em aumento na emissão de HPAs. O resultado pode ser justificado devido a menor taxa de compressão do motor a diesel, e o excesso de ar durante a combustão, resultando em uma queima incompleta de combustível. Os valores resultantes sugerem a queima incompleta do combustível. Esse aspecto revela um risco associado, pois HPAs de 2 a 3 anéis aromáticos são responsáveis pelo surgimento de efeitos agudos em organismos vivos e HPAs com número maior de anéis são responsáveis pelo desenvolvimento de efeitos crônicos. Os resultados obtidos nas blends preparadas apresentaram maiores valores de HPAs devido à adição do biocombustível, já que, no que dizem respeito aos veículos do ciclo diesel, muitos estudos empregam óleos vegetais como alternativa para o óleo diesel. A alta viscosidade e massa molecular dos óleos e gorduras geram problemas devido à baixa volatilidade e atomização do combustível, tornando a combustão incompleta e formando depósitos no motor (GUARIEIRO, 2011).

O mecanismo de formação de HPAs durante a combustão se deve à repolimerização de fragmentos de hidrocarbonetos formados durante o craqueamento das moléculas maiores do combustível na chama. Fragmentos contendo dois átomos de carbono são prevalentes depois do craqueamento e da combustão parcial e podem se combinar para formar uma cadeia de radical livre de quatro carbonos, a qual poderia adicionar mais dois carbonos para formar um anel de seis membros (BAIRD, 2011). Dentre os objetivos propostos para este trabalho, fez-se a quantificação de HPAs (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos) pela sonda. Observou-se a diminuição da emissão desses compostos conforme houve aumento no teor de oxigênio nas blends, devido à combustão mais completa.

Os testes de turbidez demonstraram que este parâmetro depende do material particulado formado durante a combustão, e foi observada diminuição dos dois parâmetros conforme houve aumento no conteúdo de oxigênio.

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. DI, Y.; CHEUNG, C. S.; HUANG, Z. Experimental study on particulate emission of a diesel engine fueled with blended ethanol–dodecanol–diesel. Journal of Aerosol Science. v.40, p.101-112, 2009.
6. DOGAN, O. The influence of n-butanol/diesel fuel blends utilization on a small diesel engine performance and emissions. Fuel, v. 90, p. 2467–2472, 2011.

7. FYNLAYSON-PITTS, B.J.; pitts Jr, J.N. Chemistry of upper and lower atmosphere - Theory, experiments, and applications. New York: Academic, 2000. 969p.
8. GOLDSWORTHY, L. Fumigation of a heavy duty common rail marine diesel engine with ethanol–water mixtures. *Experimental Thermal and Fluid Science*. Issue 0, v.47, p.48-59, 2013.
9. GUARIEIRO, L.L.N.; SOLCI, M.C.; VASCONCELOS, P.C. Poluentes atmosféricos provenientes da queima de combustíveis fósseis e biocombustíveis: uma breve revisão. *Rev. Química*, 3 p. 434-445, 2011.
10. 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.
11. KUMAR, S.; CHO, J. H.; PARK, J.; MOON, I. Advances in diesel–alcohol blends and their effects on the performance and emissions of diesel engines. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Issue 0, v.22, p.46-72, 2013.
12. LIN, S.; LEE, W.; LEE, C.; WU, Y. Reduction in emissions of nitrogen oxides, particulate matter, and polycyclic aromatic hydrocarbon by adding water-containing butanol into a diesel-fueled engine generator. *Fuel*, v. 93, p. 364-372, 2012.
13. 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.
14. RAKOPOULOS, D. C. Combustion and emissions of cottonseed oil and its bio-diesel in blends with either n-butanol or diethyl ether in HSDI diesel engine. *Fuel*, v. 105, p. 603-613, 2013
15. SATHIYAGNANAM, A. P.; SARAVANAN, C. G. Effects of diesel particulate trap and addition of di-methoxy-methane, di-methoxy-propane to diesel on emission characteristics of a diesel engine. *Fuel*. Issue 10–11, v.87, p.2281-2285, 2008.
16. SCHWARZENBACH, R. P.; GSCHWEND, P. M.; IMBODEN, D. M. *Environmental Organic Chemistry*: John Wiley & Sons, Inc., 2005.
17. 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.
18. SISINNO, C. L. S.; OLIVEIRA-FILHO, E. C. *Princípios de Toxicologia Ambiental*. 1. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2013.
19. 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.
20. 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.
21. 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.