



Emissão de HPA'S a partir da combustão do Diesel S500 e blendas de biodiesel na atmosfera

**Graciela Rozza¹, Heron Schwarz², Jéssica da Silva³,
Augusto Eduardo Schlegel⁴, Luciano André Deitos Koslowski⁵**

¹Universidade do Estado de Santa Catarina/ UDESC/CEAVI (rozzagraciela@gmail.com)

²Universidade do Estado de Santa Catarina/ UDESC/CEAVI (heron.sch@gmail.com)

³Universidade do Estado de Santa Catarina/ UDESC/CEAVI (jessica.dsa@outlook.com)

⁴Universidade do Estado de Santa Catarina/ UDESC/CEAVI (augusto.schlegel@gmail.com)

⁵Universidade do Estado de Santa Catarina/ UDESC/CEAVI (lucianoandre@yahoo.com)

Resumo

O Brasil tem uma geografia com grandes vantagens agrônomas, por estar situado em uma região tropical, com altas taxas de luminosidade e temperaturas médias anuais. O presente trabalho apresenta como proposta avaliar a presença de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAS) a partir da emissão de gases em uma coluna de absorção proveniente da combustão de diesel S500 e blendas de biodiesel. Testes de toxicidade com o microorganismo *Daphnia Magna* foram realizados durante o intervalo de 48 horas, conforme a norma ABNT 12713. A determinação da concentração de HPA's foi realizada empregando cromatografia a gás acoplado a espectrometria de Massas – GCMS modelo QP 2010 Plus – Shimadzu. Os resultados obtidos foram mensurados a partir da emissão de gases em uma coluna de absorção de água provenientes da combustão do diesel S10 blendas com 3% de biodiesel e 6% de biodiesel na presença de catalisador acoplado a um motor de combustão estacionário. Os resultados expressam para a combustão do diesel S500 uma concentração de 2,60 µg/L para o Benzo[a]antraceno e 1,85 µg/L para o Benzo[a]pireno, para a blenda diesel S500 + 3% de Biodiesel as concentrações foram de 3,42 µg/L para o Benzo[a]antraceno e 3,16 µg/L para o Benzo[a]pireno e para a blenda com 6% de biodiesel as concentrações foram de 2,44 µg/L para o Benzo[a]antraceno e 2,17 µg/L para o Benzo[a]pireno o caso da combustão do diesel S500.

Palavras-chave: Diesel S500, combustão, HPA'S.

Área Temática: Tema 10 – Poluição Atmosférica.

Emission of PAHs by combustion of diesel S500 and biodiesel blends in the atmosphere

Abstract

Brazil's geography provides important agronomic advantages due to its tropical region with high luminosity rates and mean annual temperatures. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) are evaluated by the emission of gases in an absorption column derived from the combustion of diesel S500 and biodiesel blends. Toxicity tests with the microorganism *Daphnia Magna* were undertaken during 48 h, following ABNT 12713. PAHs concentration was determined by gas chromatography/ mass spectrometry (GCMS) model QP 2010 Plus –



Shimadzu. Results were measured by gas emission in a water absorption column from the combustion of diesel S10 blends with 3% biodiesel and 6% biodiesel with catalyzer linked to a stationary combustion engine. Results express for the combustion of diesel S500 a concentration of 2.60 µg/L for Benzo[a]anthracene and 1.85 µg/L for Benzo[a]pyrene, for blend diesel S500 + 3% Biodiesel, concentrations were 3.42 µg/L for Benzo[a]anthracene and 3.16 µg/L for Benzo[a]pyrene; for blend with 6% of biodiesel, concentrations were 2.44 µg/L for Benzo[a]anthracene and 2.17 µg/L for Benzo[a]pyrene for the combustion of diesel S500.

Key Words: Diesel S500, combustion, PAHs.

Theme Area:10 – Atmospheric pollution

1 Introdução

O processo de combustão, sendo uma oxidação a alta temperatura, necessita de uma energia de ativação, possibilitada pela elevação de temperatura em um ponto do combustível. Dispositivos de oxidação térmica incluem equipamentos que usam ar e combustível auxiliar para produzir uma região de alta temperatura na qual os poluentes são oxidados[1]. Apesar da remoção de Compostos Orgânicos Voláteis ser estimado em torno de 99%, gera-se NOx e possivelmente novos poluentes perigosos por meio do processo de combustão a alta temperatura e na presença de ar.

Os motores movidos a diesel são a maior fonte de poluição atmosférica do planeta. Esse combustível possui alto potencial para o aquecimento global da descarga como o CO₂ pela queima em veículos automotores. Muitas doenças pulmonares estão ligadas ao material particulado emitido pelos veículos a diesel incluindo poeira, fuligem e fumaça. O biodiesel é considerado um combustível não tóxico e biodegradável. Comparado ao óleo diesel, o biodiesel não produz enxofre, emite menos dióxido de carbono, monóxido de carbono e mais oxigênio. 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[2]. 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. A maior quantidade de oxigênio livre conduz à combustão completa e uma emissão reduzida. As emissões do biodiesel são muito menores em comparação com as emissões de diesel, sendo assim promissor o uso dessa alternativa para a promoção de um ambiente menos poluído[2].

Adicionalmente às emissões gasosas para a atmosfera causadas por veículos automotores, geradores e câmaras de combustão em caldeiras, muitas embarcações possuem a descarga dos motores submersa, conhecida como “saída molhada” ou “descarga molhada”, em que os gases provenientes da combustão são lançados diretamente na água, promovendo de forma mais agressiva a solubilização dos compostos da combustão no meio marinho. Esses compostos, principalmente CO, CO₂, NOx e os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), possuem reconhecido potencial tóxico aos organismos marinhos mesmo em concentrações na faixa de ppt (partes por trilhão), além de alterarem o pH do meio.

Estas substâncias são hidrofóbicas e, em geral, sua solubilidade em água diminui com o aumento do número de anéis aromáticos. Os HPA's apresentam também log KOW maior que 1, demonstrando grande afinidade lipofílica, que aumenta com o número de anéis aromáticos na molécula. Por outro lado, a volatilidade destes compostos diminui com o aumento da

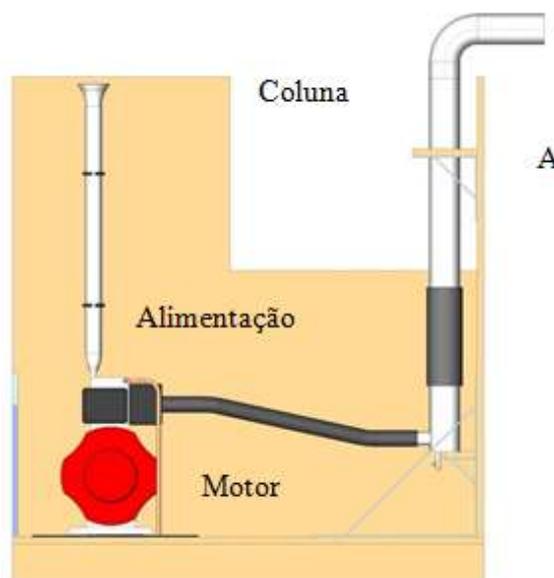


massa molar e, conseqüentemente, HPA de massas molares menores são mais voláteis e apresentam maior pressão de vapor que os mais pesados[3]. Como consequência destas propriedades, estas substâncias podem ser encontradas na atmosfera tanto em fase gasosa como adsorvidas no material particulado em suspensão. No solo, os HPA encontram-se geralmente adsorvidos no material constituinte e ficam retidos nas camadas superiores. Nos corpos de água superficiais, estes compostos são geralmente adsorvidos pelas partículas em suspensão e rapidamente conduzidos para o sedimento de fundo, porém em função do equilíbrio termodinâmico, há uma tendência natural da re-solubilização dos mesmos na coluna d'água.

2. Metodologia

Neste trabalho foram avaliados os compostos provenientes da combustão de um motor a diesel, utilizando como combustível óleo diesel S500. Os procedimentos para obtenção das amostras foram realizados em triplicata considerando a aceleração constante do motor em 3000 rpm. 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 adquiridos na rede de postos de combustível Petrobrás. 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 determinação de HPAs foi determinada utilizando um Cromatógrafo a Gás acoplado a Espectrometria de Massas - GCMS-QP 2010 Plus – marca Shimadzu.

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 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 S500 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 S500 amostra denominada “branco”. Utilizou-se a nebulização pneumática e gás argônio 99,996%.

3 Resultados

Realizou-se a análise via cromatografia gasosa de forma a quantificar a formação de HPAs durante o processo de combustão do diesel S500. No caso do 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[4]. Uma característica importante da temperatura de combustão é o número e o comprimento das cadeias alifáticas ligadas aos anéis. Na combustão a alta temperatura, estas cadeias se tornam pouco estáveis e há diminuição de seus comprimentos, privilegiando grupamentos pequenos[5]. O mecanismo de ruptura das cadeias alifáticas que favorecem a formação de HPAs não alquilados tem sido discutido como potencial gerador destes compostos carcinogênicos[6]. A média dos valores de Hidrocarbonetos Policíclicos aromáticos turbidez, rotação, temperatura do motor, HPAs, consumo de combustível para os testes em triplicata realizados com o combustível S500 e suas blendas de biodiesel são apresentados nos Quadros 1 e 2 respectivamente.



Quadro 1 - Valores médios dos resultados da combustão do diesel S500.

MÉDIA ± DP*	Turbidez (NTU)	Rotação (rpm)	Temp. motor (°C)	pH	Consumo (mL)
Diesel S500	55 ± 7,00	3030 ± 4,73	139 ± 1,00	3,46 ± 0,30	32 ± 0,50
Diesel S500 + 3 % Biodiesel	44 ± 4,00	3035 ± 6,00	141 ± 1,0	3,63 ± 0,28	31,5 ± 0,50
Diesel S500 + 6 % Biodiesel	38 ± 1,00	3035 ± 1,00	142 ± 1,73	3,70 ± 0,20	31 ± 0,50

Quadro 2 - Concentração de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos para a combustão do diesel S500.

MÉDIA ± DP*	Benzo[a]antraceno	Benzo[a]pireno	Criseno	Resolução Conama 357/2005
Diesel S500	2,60 µg/L	1,85 µg/L	5,60 µg/L	0,018 µg/L
Diesel S500 + 3 % Biodiesel	2,52 µg/L	3,16 µg/L	7,17 µg/L	0,018 µg/L
Diesel S500 + 6 % Biodiesel	2,64 µg/L	2,17 µg/L	6,85 µg/L	0,018 µg/L

A dificuldade em manter o acelerador do motor a uma rotação de 3000 rpm, foi evidenciado pelo desvio padrão observado nos resultados apresentados no Quadro 1. 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.

O resultado apresentado pelo combustível S10 apresenta um valor elevado para o ensaio de turbidez. Justifica-se este resultado pela combustão incompleta do diesel S10, devido à alta formação de CO pela combustão incompleta do combustível resultando em uma maior produção de material particulado.

Os valores encontrados pela análise de HPA (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos) por meio de quantificação via cromatografia das amostras de água retiradas da coluna de absorção após 5 minutos de funcionamento do motor, demonstra que o uso de biodiesel aumentou a emissão de HPAs na água, que pode ser justificado pelo fato do biodiesel apresentar um índice de cetano (NC=52) muito mais elevado que o diesel S 500 (NC=46). Valores de cetano muito elevados fazem com que a combustão ocorra antes da mistura adequada entre o combustível e o ar, já se o número de cetano for baixo podem ocorrer falhas no motor, trepidação, aumento excessivo da temperatura devido à combustão incompleta. Os HPAs são formados pela combustão incompleta de matéria orgânica, em condições de baixa pressão, elevada temperatura e curto tempo[11]. 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.

Os HPAs pirogênicos são gerados predominantemente pelas emissões atmosféricas, representadas pelos motores a combustão, incineração de lixo, incêndios e variadas queimas. Os aportes de origem petrogênicas são gerados pelo derrame, vazamento e manipulação industrial, comercial e doméstica de petroquímicos e pela lixiviação de óleos, graxas e combustíveis.

Os resultados dos ensaios de toxicidade apresentaram mortalidade de 100% dos microrganismos em todas as diluições que continham a amostra de água com HPA, demonstrando assim a elevada toxicidade dos compostos solubilizados. Os testes de toxicidade com o microorganismo *Daphnia magna* apresentaram mortalidade de 100% dos microrganismos nas diluições efetuadas até 5% que continham a amostra de água com HPA. A diminuição da taxa de letalidade foi observada a partir de diluições a 2% tanto para o diesel S500 puro como para as blends.

4 Conclusões

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[7]. Dentre os objetivos propostos para este trabalho, fez-se a quantificação de HPAs (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos) pela sonda. Os testes de turbidez demonstraram que este parâmetro depende do material particulado formado durante a combustão. Com os dados apresentados, foi possível observar que o diesel S-500 apresenta uma emissão de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos acima do permitido pelo Conama 357/2005 (0,018 µg/L).

Referências

- [1] CORREA, S. and ARBILLA G. Aromatic hydrocarbons emissions in diesel and biodiesel exhaust. *Atmospheric Environment* 40, 6821-6826, 2006.
- [2] 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.
- [3] SCHWARZENBACH, R. P.; GSCHWEND, P. M.; IMBODEN, D. M. *Environmental Organic Chemistry*: John Wiley & Sons, Inc., 2005.
- [4] KLEINE, T. Cinética da toxicidade aguda da fração solúvel de compostos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) oriundas do petróleo em microcrustáceos marinhos. 91f. Dissertação (Especialização em Saúde e Meio Ambiente) – Universidade da Região de Joinville. Joinville, 2013.
- [5] 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.
- [6] SISINNO, C. L. S.; OLIVEIRA-FILHO, E. C. *Princípios de Toxicologia Ambiental*. 1. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2013.
- [7] BRUNETTI, F. *Motores de combustão interna*. São Paulo: Blücher, 2012.