



## Estudo dos gases da combustão provenientes do diesel S 10 e S 50

**Luciano André Deitos Koslowski<sup>1</sup>, Tamiris Schroeder<sup>2</sup>, Lucas Roberto Jantsch<sup>3</sup>, Sandra Helena Westrupp Medeiros<sup>4</sup>, Cleiton Vaz<sup>5</sup>**

<sup>1</sup>Universidade da Região de Joinville/ UNIVILLE (lucianoandre@yahoo.com)

<sup>2</sup>Universidade da Região de Joinville/ UNIVILLE (tamirisschroeder@hotmail.com)

<sup>3</sup>Universidade da Região de Joinville/ UNIVILLE (luciano.andre@univille.br)

<sup>4</sup>Universidade da Região de Joinville/ UNIVILLE (sandra.helena@univille.br)

<sup>5</sup>Universidade da Região de Joinville/ UNIVILLE (cleitonvaz@yahoo.com)

### Resumo

No decorrer de toda a extensão do século XX, os combustíveis derivados do petróleo permaneceram baratos e abundantes. O transporte motorizado foi potencializado pelo incessável desejo da sociedade pela mobilidade. A tendência nos próximos anos indica um crescimento significativo do transporte movido a diesel e biodiesel prevalecendo como o meio mais eficiente para os bens industriais e de serviços. 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. Apesar da remoção de Compostos Orgânicos Voláteis(VOC'S) ser estimado em torno de 99%, gera-se óxidos de nitrogênio(NOx) e possivelmente novos poluentes perigosos por meio do processo de combustão a alta temperatura e na presença de ar. O objetivo do presente estudo é avaliar os efeitos tóxicos das emissões gasosas na atmosfera provenientes da queima em um motor estacionário do diesel S10 e do diesel S50.

Palavras-chave: Diesel, Emissões gasosas, Toxicidade.

Área Temática: Tema 7 – Poluição Atmosférica.

## Study of the combustion gases derived from diesel S 10 and S 50

**Abstract.** Fuel derived from petroleum was cheap and abundant throughout the 20<sup>th</sup> century. The growth of motor transport occurred because of society's great desire for mobility. The trend for the next years shows a significant increase in diesel- and biodiesel-moved transport as the most efficient means for industry and services. The combustion process, featuring oxidation at high temperatures, requires an activation energy made possible by rise in temperature at a combustible mark. In spite of the fact that the removal of Volatile Organic Compounds reaches 99%, nitrogen oxides may be generated, coupled to new dangerous pollutants through the combustion process at high temperature and air. Current analysis evaluates the toxic effects of gas emissions in the air derived from the burning of diesel S 10 and S 50 by a stationary motor.

**Keywords:** diesel, gas emissions, toxicity.

Área Temática: Tema 7 – Poluição Atmosférica.



## 1 Introdução

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 em torno 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 (CORREA, 2006).

Os compostos gasosos emitidos pelos motores a diesel podem ser classificados em dois grupos: os que não causam danos diretos à saúde, ou seja, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e N<sub>2</sub>; e os que oferecem riscos diretos à saúde e aos ecossistemas, sendo esses subdivididos em compostos na qual a emissão está regulamentada, que são: CO, os hidrocarbonetos (HC), os óxidos de nitrogênio (NO<sub>X</sub>), os óxidos de enxofre (SO<sub>X</sub>) e material particulado (MP); e também os que não estão regulamentados: aldeídos, amônia, benzeno, cianetos, tolueno e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA). O aumento do uso de combustíveis fósseis em função do aumento populacional, desenvolvimento industrial, alta taxa de urbanização e do tráfego veicular durante as últimas décadas tem causado aumento na emissão de HPA atmosférico (BOUROTTTE et al., 2005). Mesmo não havendo regulamentação específica para as emissões desses compostos, há necessidade premente de estudos que auxiliem no entendimento dos impactos causados por eles e proposição de alternativas para minimização dos impactos ao meio ambiente.

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 e resulta em menor produção de CO<sub>2</sub>, em um processo de combustão operando em temperaturas menores e com formação e consequente emissão minimizada das quantidades de NO<sub>X</sub>, CO e hidrocarbonetos (TSUKUE et al., 2010). 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 bastante significativa considerando a 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 alquilaicos, que podem estar presentes no diesel, podem resistir ao processo de combustão, sendo volatilizados e emitidos para a atmosfera por exaustão. Os gases da exaustão de motores a Diesel, não contém apenas HPA'S mas também alguns de seus derivados que possuem o grupo nitro, - NO<sub>2</sub> como substituinte. Esses compostos são carcinogênicos mais ativos que os correspondentes HPA'S (BIRD, 2011). O NO<sub>x</sub> participa em diversos fenômenos atmosféricos globais como por exemplo o *Smog fotoquímico*, a depleção do ozônio, chuva ácida doenças respiratórias graves como bronquite, tosse e edema pulmonar.



## 2 Metodologia

### 2.1 Montagem do motor estacionário

A seguir é apresentada a metodologia dos ensaios realizados. As amostras de diesel adquiridas de um mesmo fornecedor na região de São Bento do Sul-SC. Os combustíveis testados foram o diesel S10 e diesel S50. Comparativamente a diferença entre o Diesel S10 e o Diesel S50 é a quantidade de enxofre presente no diesel, que passou de 50 partes por milhão (S-50) para 10 partes por milhão (S-10), o que reduz a quantidade de NOx, SOx e outros materiais particulados quando da sua queima.

A diferença entre os dois combustíveis basicamente é pelo fato do Diesel S-10 passar por um processo de refino diferente, o que eleva seu nível de cetano. O Diesel S-50 apresenta índice 46 e o S-10 tem índice de cetano de 48. Tecnicamente significa uma melhora na qualidade da ignição, principalmente a partida a frio e o desempenho do veículo.

Um motor estacionário foi empregado para avaliar a saída dos gases de combustão e por medida de segurança foi acoplado ao escapamento um prolongador em formato de tubo de forma a liberar os gases da combustão para o exterior do laboratório. Foi acoplado um termômetro na saída do escapamento. O equipamento empregado pode ser visualizado por meio da figura 1.

Figura 1 – Motor estacionário empregado para a queima do diesel s10 e S50.



Os testes foram efetuados em triplicata, sendo efetuado um acompanhamento da queima durante 15 minutos, sendo estabelecido o tempo zero a partir do início da partida do motor. A determinação da emissão dos gases foi realizada com auxílio de um multi-analisador de gases de combustão, Confor Optima 7, determinando-se a porcentagem de O<sub>2</sub>, porcentagem de CO<sub>2</sub>, e a quantificação em ppm de CO, NO, NO<sub>2</sub>, e NO<sub>x</sub>.



## 4º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 23 a 25 de Abril de 2014

A temperatura de saída dos gases de escapamento foi determinada empregando um termômetro digital portátil marca Instrutherm, com faixa de leitura de 50 a 300°C, e precisão de +/- 1°C.

### 3 Resultados

Os testes efetuados para a queima do diesel S10 durante o intervalo de tempo de 15 minutos são apresentados no Quadro 1, indicando a média da leitura das amostras e seu respectivo ensaio.

Quadro 1 – Resultado médio relativo à medição de gases da queima do diesel S10.

| tempo<br>(min) | %<br>O <sub>2</sub> | %<br>CO <sub>2</sub> | ppm*<br>CO | ppm<br>NO | ppm<br>NO <sub>2</sub> | ppm<br>NOx | Temperatura<br>(°C) |
|----------------|---------------------|----------------------|------------|-----------|------------------------|------------|---------------------|
| 0              | 20,8                | 0,03                 | 1590       | 5         | 7                      | 9          | 35                  |
| 1              | 20,8                | 0,25                 | 2475       | 6         | 4                      | 11         | 154                 |
| 2              | 20,8                | 1,49                 | 2365       | 9         | 3                      | 13         | 185                 |
| 3              | 18,1                | 2,12                 | 2893       | 11        | 3                      | 15         | 190                 |
| 4              | 16,7                | 2,42                 | 2458       | 15        | 2                      | 15         | 186                 |
| 5              | 16,9                | 2,43                 | 2026       | 14        | 2                      | 14         | 170                 |
| 6              | 17,5                | 2,20                 | 1861       | 13        | 2                      | 16         | 178                 |
| 7              | 17,5                | 2,16                 | 1843       | 14        | 3                      | 19         | 176                 |
| 8              | 16,9                | 2,33                 | 2016       | 15        | 3                      | 18         | 166                 |
| 9              | 17,0                | 2,44                 | 2193       | 14        | 4                      | 18         | 172                 |
| 10             | 17,2                | 2,39                 | 2435       | 14        | 4                      | 18         | 168                 |
| 11             | 17,1                | 2,31                 | 2484       | 14        | 4                      | 18         | 165                 |
| 12             | 17,1                | 2,30                 | 2513       | 15        | 4                      | 19         | 157                 |
| 13             | 17,2                | 2,31                 | 2522       | 15        | 4                      | 19         | 168                 |
| 14             | 17,1                | 2,31                 | 2593       | 15        | 4                      | 19         | 168                 |
| 15             | 16,9                | 2,44                 | 2558       | 15        | 4                      | 19         | 168                 |

\*ppm= partes por milhão.

Os testes efetuados para a queima do diesel S50 durante o intervalo de tempo de 15 minutos são apresentados no Quadro 2, indicando a média da leitura das amostras e seu respectivo ensaio.



#### 4º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 23 a 25 de Abril de 2014

Quadro 2 – Resultado médio relativo à medição de gases da queima do diesel S50.

| <b>tempo<br/>(min)</b> | <b>%<br/>O<sub>2</sub></b> | <b>%<br/>CO<sub>2</sub></b> | <b>ppm<sup>*</sup><br/>CO</b> | <b>ppm<br/>NO</b> | <b>ppm<br/>NO<sub>2</sub></b> | <b>ppm<br/>NO<sub>x</sub></b> | <b>Temperatura<br/>(°C)</b> |
|------------------------|----------------------------|-----------------------------|-------------------------------|-------------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|
| 0                      | 17,4                       | 0,02                        | 1316                          | 7                 | 3                             | 10                            | 35                          |
| 1                      | 17,0                       | 2,28                        | 2369                          | 10                | 3                             | 13                            | 182                         |
| 2                      | 17,0                       | 2,28                        | 2500                          | 11                | 3                             | 14                            | 234                         |
| 3                      | 16,8                       | 2,43                        | 2563                          | 14                | 3                             | 17                            | 252                         |
| 4                      | 16,7                       | 2,50                        | 2710                          | 16                | 2                             | 18                            | 249                         |
| 5                      | 16,9                       | 2,43                        | 2761                          | 17                | 2                             | 19                            | 241                         |
| 6                      | 18,7                       | 2,40                        | 2613                          | 16                | 2                             | 18                            | 237                         |
| 7                      | 16,6                       | 2,38                        | 1840                          | 19                | 2                             | 21                            | 233                         |
| 8                      | 16,5                       | 2,56                        | 2788                          | 19                | 1                             | 20                            | 228                         |
| 9                      | 16,6                       | 2,59                        | 2900                          | 20                | 1                             | 20                            | 217                         |
| 10                     | 16,6                       | 2,60                        | 2947                          | 20                | 1                             | 21                            | 216                         |
| 11                     | 16,6                       | 2,58                        | 2858                          | 20                | 1                             | 21                            | 212                         |
| 12                     | 16,6                       | 2,57                        | 2938                          | 21                | 0                             | 21                            | 216                         |
| 13                     | 16,6                       | 2,53                        | 2949                          | 21                | 0                             | 21                            | 211                         |
| 14                     | 16,6                       | 2,54                        | 2844                          | 21                | 0                             | 21                            | 211                         |
| 15                     | 16,7                       | 2,48                        | 2825                          | 21                | 0                             | 21                            | 212                         |

\*ppm= partes por milhão.

Os testes efetuados com a queima de diesel S-10 e diesel S-50 apresentaram valores de emissão similares tanto para o CO, NO, NO<sub>2</sub> e NO<sub>x</sub> conforme observado no Quadro 1(Diesel - 10) e Quadro 2 (Diesel S-50). De acordo com os a resolução CONAMA N° 382/2006, a produção de óxidos nitrosos (NO<sub>x</sub>), refere-se à soma das concentrações de monóxido de nitrogênio(NO) e dióxido de nitrogênio(NO<sub>2</sub>). Conforme (BRASSEUR,1999), a maior fonte de NO<sub>x</sub> na atmosfera são provenientes do processo de combustão e de emissões veiculares. A estequiometria da relação ar(oxigênio)/combustível que permite um veículo a um bom desempenho resulta em uma maior quantidade de NO. O aumento de NO é proporcional diretamente à temperatura e a alta concentração de O<sub>2(g)</sub> (BRASSEUR,1999). Os dados apresentados nos Quadros 1 e 2, denota uma relação entre o aumento da temperatura dos gases de combustão e emissão de NO, e como consequência de NO<sub>x</sub>. De acordo com SCHRÖDER, 2013, para o petrodiesel, altos valores de cetanos (NC) estão relacionados com uma redução nas emissões de óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>) do motor. O índice de cetano corresponde a qualidade de ignição do diesel, quanto maior o índice de cetanos melhor é a queima de combustível, que se traduz em uma queima melhor gerando mais potência e torque, e menor emissão de fumação e óxido de nitrogênio(NO<sub>x</sub>) conforme (KNOTHE, 2005). O diesel comum (S-50), apresenta índice 46 de cetano, enquanto que o diesel S-10 apresenta



índice 48 de cetano. A redução mesmo sendo pouco significativa, traduz em uma vantagem principalmente pelos problemas ocasionados pela emissão de óxidos nitrosos na atmosfera, como o *smog fotoquímico* e a depleção do ozônio. O ensaio comprova que o nível de NO nos gases de exaustão é mais elevado que a de NO<sub>2</sub> conforme reportado na literatura (CHEUNG, 2010). O Gráfico 1 apresenta uma comparação entre a média das emissões do Diesel S-10 e Diesel S-50.

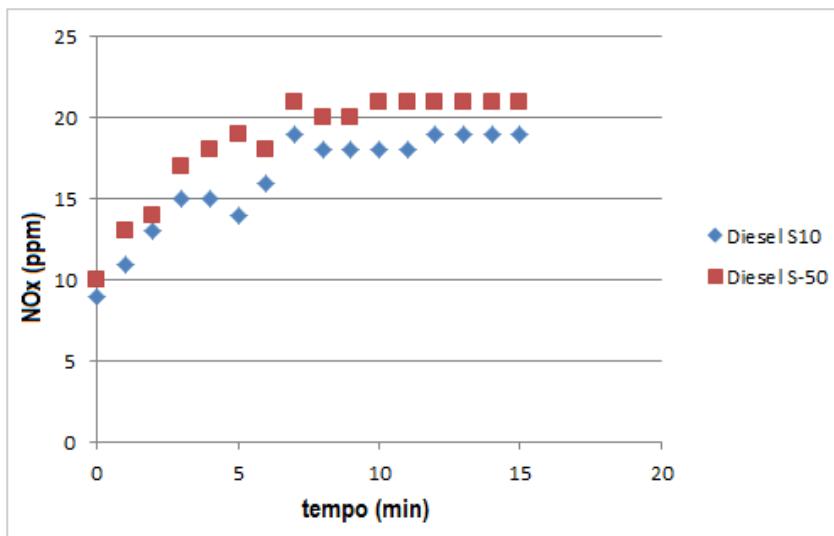


Gráfico 1 – Avaliação comparativa da emissão de óxidos nitrosos (Nox) provenientes do Diesel S-10 e Diesel S-50 em um multianalisador de gases em regime estacionário.

Conforme apresentado no Gráfico 1, a emissão de NO<sub>x</sub> é favorecida pela elevada temperatura de combustão, pela presença de nitrogênio no ar atmosférico, e à presença de O<sub>2</sub> em excesso. Desta forma a melhor forma de controla a emissão de NO e consequente emissão de NO<sub>x</sub> é o emprego de catalisador apropriado no sistema de escapamento dos gases de exaustão do motor.

A emissão de monóxido de carbono (CO) no motor estacionário foi acompanhada por meio do uso do multianalisador de gases Confor Optima 7. As concentrações foram determinadas na unidade ppm e convertidas em média de leitura na unidade mg/N.m<sup>3</sup> de ar de forma a comparar com o valor referencial da Resolução do Conama 382/2006 que estabelece os limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos para fontes fixas. Os dados são apresentados no Quadro 3.

Quadro 3 – Resultado médio relativo à emissão de CO do Diesel S-10 e Diesel S-50 em suas temperaturas médias.

| Parâmetro                      | Diesel S-10 | Diesel S-50 | Conama 382/2006 |
|--------------------------------|-------------|-------------|-----------------|
| CO (mg/N.m <sup>3</sup> )      | 1660,39     | 1833        | 1830            |
| Temperatura média de combustão | 200°C       | 212°C       | ---- X ----     |

Conforme apresentado no Quadro 3, as emissões de monóxido de carbono (CO) tanto para o Diesel S-10 quanto para o diesel S-50 atendem a resolução do Conama 382/2006. Entretanto deve-se ressaltar que as condições da Resolução são estabelecidas através das Condições



## 4º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 23 a 25 de Abril de 2014

Normais de temperatura e Pressão (CNTP). Os resultados dos testes efetuados foram avaliados com as condições de operação do motor estacionário na queima de diesel S-10 e Diesel S-50.

### 4 Conclusões

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 NOx, CO<sub>2</sub> e CO pela queima em veículos automotores. Muitas doenças pulmonares estão ligadas ao material particulado emitido pelos veículos a diesel incluindo poeira, fuligem e fumaça.

Com os dados apresentados, foi possível observar que o diesel S-10 apresenta uma pequena redução na emissão de poluentes comparativamente ao diesel S-50. Os experimentos em triplicata demonstraram que a emissão de óxidos nitrosos (NOx) e de monóxido de carbono foram inferiores às emissões provenientes do diesel S-50. A emissão de CO no motor estacionário apresentou valor de 1660,39 mg/N.m<sup>3</sup>, 9,26% inferior estabelecido pela resolução do Conama 382/2006 (1830 mg/N.m<sup>3</sup>). O diesel S-10 apresentou valor de emissão de CO (1833 mg/N.m<sup>3</sup>) no limite estabelecido pela mesma resolução. Uma possível explicação se deve ao índice de cetano (NC) do diesel S-50 ser inferior ao do diesel S-10. A escala NC, conceitualmente similar à escala de octanagem utilizada para a gasolina foi estabelecida para descrever a qualidade de ignição do diesel e seus componentes. Neste caso, um NC mais alto (caso do diesel S-10), permite uma relação de mistura combustível/ar mais adequada com combustão mais eficiente e temperaturas de queima mais baixas, conforme os dados apresentados e discutidos nos ensaios.

### 5 Referências

- BAIRD, C.; CANN, M. Química Ambiental: Bookman. Porto Alegre, 2011.
- BUNGER, J., Krahl, J., Franke, H.-U., Munack, A. and Hallier, E. Mutagenic and cytotoxic effects of exhaust particulate matter of biodiesel compared to fossil diesel fuel. (1998) Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis 415 (1–2), 13-23.
- BOUROTTÉ, C.; FORTI, M.-C.; TANIGUCHI, S.; BÍCEGO, M. C.; LOTUFO, P. A. A wintertime study of PAHs in fine and coarse aerosols in São Paulo city, Brazil. Atmospheric Environment. Issue 21, v.39, p.3799-3811, 2005.
- CHEUNG, K.L., NTZIACHRISTOS, L., TZAMKIOZIS, T. SAMARAS, Z., MOORE, K.F., SIOUTAS, C. Emissions of particulate trace elements, metal and organic species from gasoline, diesel, and biodiesel passenger vehicles and their relation to oxidative potential. Aerosol Science and Technology. 44, 500-513.
- CORREA, S. and ARBILLA G. 2006. Aromatic hydrocarbons emissions in diesel and biodiesel exhaust. Atmospheric Environment 40, 6821-6826.



## 4º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 23 a 25 de Abril de 2014

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. D. S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja : taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. Química Nova. v.28, p.19-23, 2005.

FYNLAYSON-PITTS, B.J.; pitts Jr, J.N. Chemistry of upper and lower atmosphere - Theory, experiments, and applications. New York: Academic, 2000. 969p.

HALPERN, B. S.; WALBRIDGE, S.; SELKOE, K. A.; KAPPEL, C. V.; MICHELI, F.; D'AGROSA, C.; BRUNO, J. F.; CASEY, K. S.; EBERT, C.; FOX, H. E.; FUJITA, R.; HEINEMANN, D.; LENIHAN, H. S.; MADIN, E. M. P.; PERRY, M. T.; SELIG, E. R.; SPALDING, M.; STENECK, R.; WATSON, R. A Global Map of Human Impact on Marine Ecosystems. Science. Issue 5865, v.319, p.948-952, 2008.

HILL J, Nelson E, TILMAN D, Polasky S, TIFFANY D (2006) Environmental, economic, and energetic costs and benefits of biodiesel and ethanol biofuels. Proc Nat Acad Sci 103:11206–11210

KAHRU, A.; DUBOURGUIER, H.-C. From ecotoxicology to nanoecotoxicology. Toxicology. Issue 2–3, v.269, p.105-119, 2010.

KNOTHE G, Van Gerpen J, Krahl J (eds) (2005) The biodiesel handbook. AOCS Press, Champaign, IL.

KOZERSKI, G. R.; HESS, S. C. Estimativa dos poluentes emitidos pelos ônibus e microônibus de Campo Grande/MS, empregando como combustível diesel, biodiesel ou gás natural. Engenharia Sanitária e Ambiental. v.11, p.113-117, 2006.

SCHRÖDER, O.; BÜNGER, J.; MUNACK, A.; KNOTHE, G.; KRAHL, J. Exhaust emissions and mutagenic effects of diesel fuel, biodiesel and biodiesel blends. Fuel. Issue 0, v.103, p.414-420, 2013.

SONG, C.-L.; ZHOU, Y.-C.; HUANG, R.-J.; WANG, Y.-Q.; HUANG, Q.-F.; LÜ, G.; LIU, K.-M. Influence of ethanol–diesel blended fuels on diesel exhaust emissions and mutagenic and genotoxic activities of particulate extracts. Journal of Hazardous Materials. Issue 2, v.149, p.355-363, 2007.

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.pp 137-178

TSUKUE, N., OKUMURA, H., Ito, T., SUGIYAMA, G. and NAKAGIMA, T. Toxicological evaluation of diesel emissions on A549 cells. (2010) Toxicology in Vitro 24 (2), 363-369.