

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL**

Gilson Rodrigo de Miranda

**REDUÇÃO DE EMISSÃO ODORANTE NA EXAUSTÃO DE
MOTOR DIESEL UTILIZANDO ADITIVO**

Tese submetida ao
Programa de Pós-graduação em
Engenharia Ambiental da
Universidade Federal de Santa
Catarina para a obtenção do Grau de
Doutor em Engenharia
Ambiental.
Orientador: Prof. Dr. Henrique de
Melo Lisboa
Co-orientador: Prof. Dr. Edson Bazzo

Florianópolis

2011

Gilson Rodrigo de Miranda

**REDUÇÃO DE EMISSÃO ODORANTE NA EXAUSTÃO DE
MOTOR DIESEL UTILIZANDO ADITIVO**

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do Título de Doutor, e aprovada em sua forma final pelo Programa Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina.

Local, 07 de abril de 2011.

Profº Dr. Flávio Rubens Lapolli
Coordenador do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental

Banca Examinadora:

Profº Dr. Renato de A. P. Neto
LacTec

Dr. Edimilson J. de Oliveira
Cenpes - Petrobrás

Profº Dr. Amir Antônio M. de Oliveira Junior
Departamento de Engenharia Mecânica

Profº Dr. Paulo B. Filho

Profº Dr. Cátia R. S. de C. Pinto
Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental

Dedico esse trabalho as todos os brasileiros que pagam seus impostos e, mesmo indiretamente, contribuem para que a educação seja uma ferramenta na mudança do futuro dos menos favorecidos.

AGRADECIMENTOS

As forças do acaso e interior, uns chamam de Deus ou Jeová, que proporcionaram que eu pudesse desenvolver esse trabalho.

Aos meus familiares, pais, irmãos, cunhadas, sobrinhos, pelo afeto, carinho e compreensão durante toda a minha vida.

À minha namorada, Kalindi, por todos os momentos que teve paciência, compreensão, apoio e carinho na execução do trabalho e fora dele. Minha caminhada foi muito mais colorida ao seu lado.

Aos amigos do LCQAr e da Central de Análises, especialmente ao Magnun, Diego, Mayra e Vicente pelo comprometimento com o trabalho, dedicação e confiança.

Aos amigos do LabCET que de forma sem igual participaram da montagem da bancada de testes do motor. Especialmente ao Gilson Maia, Eduardo (Dudu), Jaime, Gregory, Marcos Espindula, Rafael Drazen e Rodrigo Barreto.

Ao José Roberto, CENPES - Petrobrás, pelo apoio, não somente financeiro, e confiança no grupo para o desenvolvimento do projeto de pesquisa.

Ao Prof^o Edson Bazzo pela atenção e confiança durante o desenvolvimento do trabalho.

Ao Prof^o Henrique pela confiança, apoio e amizade e, principalmente, por ter me ensinado bem mais do que está nas páginas da tese.

Aos membros da banca pelas correções e sugestões.

Ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental.

À secretaria da Pós-Graduação, especialmente ao Maurício Pereira Paiva que, além de resolver os entraves burocráticos, sempre foi simpático e atencioso nos assuntos futebolísticos.

A sua vida com certeza passará, cabe a você decidir não ser um mero espectador.

(Gilson Rodrigo de Miranda, 2011)

RESUMO

Devido à importância que o óleo diesel tem na atual matriz energética, principalmente nacional, é necessário que novos padrões de qualidade das emissões, provenientes da exaustão de motores diesel, sejam regulamentados. Entretanto, para que exista uma legislação específica para compostos orgânicos voláteis (COV) e/ou emissão odorante (ambos não regulamentados atualmente), é necessária que se tenham metodologias estabelecidas. Para tanto, esse trabalho visa propor metodologia para determinar compostos carbonilados, utilizando princípios da TO-11A, da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, compostos inorgânicos (CO, NO e NO_x) e concentração odorante, utilizando olfatiometria dinâmica, na exaustão de motor diesel, monocilíndrico. Além disso, avaliam-se os efeitos de seis aditivos: Dietil Eter (DEE); Heptano (HEPT); 1-Dodecanol (DOD); Acetato de 2-Metoxietila (MEA); Terc-butanol (TERC) e n-Hexadecano (CET), sobre a redução da emissão de compostos carbonilados, inorgânicos e concentração odorante. Os combustíveis utilizados nos estudos são formulações do diesel de referência, nomeado aqui S10, que contém baixo teor de enxofre (<10ppm). As formulações MEA1 (1% v/v), MEA5 (5% v/v), MEA15 (15% v/v), TERC1, TERC5, TERC15, DEE1, DEE2, DEE5, HEPT5, HEPT15, DOD5, CET2, CET5, CET15, CET30 e CET50 foram utilizadas nos testes relacionados às emissões inorgânicas e desempenho do motor. As formulações MEA15, TERC5, TERC15 e CET30 foram utilizadas também nos testes olfatométricos e determinação de compostos carbonilados. Os resultados demonstram que a formulação CET30 mostrou redução de 34,7 % na emissão de CO e concentração odorante, e 23,5 % nas emissões de carbonilados totais, comparativamente ao S10, sem alterar significativamente as emissões de NO e NO_x. Dessa forma, sobre as condições aqui estudadas, esse aditivo demonstrou ser uma potencial alternativa para ser adicionada ao diesel visando a redução na emissão odorante da exaustão de motores diesel.

Palavras-chave: Óleo Diesel, Emissão Odorante, Compostos Carbonilados.

ABSTRACT

Due to importance that diesel has in the current energy matrix, mainly in Brazil, it is necessary that new standards for exhaust emissions from this fuel are imposed. However, that is specifically legislated for organic compounds and odorous emissions (both non-regulated), it is necessary that the methodology has been established. This work aims to establish a methodology for determining carbonyl compounds, using principles of TO-11A of Environmental Protection Agency U.S., inorganic compounds (CO, NO, and NO_x) and odorant concentration, using dynamic olfactometry, in the exhaust diesel engine, single cylinder. The effects of six additives: Diethyl Ether (DEE), Heptane (HEPT), 1-dodecanol (DOD), 2-methoxyethyl acetate (MEA), tert-butanol (TERC) and n-Hexadecane (CET) on emissions were evaluated to reduce the emissions of carbonyl compounds, inorganic and odorant concentration. The fuels used in the studies are formulations of diesel reference, here named S10, which contains low amounts of sulfur (<10ppm). The formulations MEA1 (1%, v/v) MEA5 (5% v/v) MEA15 (15% v/v) TERC1, TERC5, TERC15, DEE1, DEE2, DEE5, HEPT5, HEPT15, DOD5, CET2, CET5, CET15, CET30 and CET50 were used in inorganic emissions and engine performance. The formulations MEA15, TERC5, TERC15 CET30 were also used in olfactometry testing and determination of carbonyl. The results demonstrate that the formulation CET30 showed a 34.7% reduction in CO concentration and odorant concentration, and 23.5% in total carbonyl emissions, compared to S10, without significant alteration in emissions of NO and NO_x. Thus on the conditions studied here, this additive proved to be a potential alternative to be added to diesel in order to reduce the emission of odorous exhaust from diesel engines.

Keywords: Diesel, Odorant Concentration, Carbonyl Compounds.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|-----|
| Figura 1. Ilustração dos 4 tempos de motor diesel. | 30 |
| Figura 2. Seqüência de fotografias para combustão em motor de injeção direta com injeção simples. Fonte: (Heywood, 1988)..... | 32 |
| Figura 3. Esquema do <i>spray</i> do combustível misturando com ar (vista lateral). Fonte: (Khair, 2006)..... | 35 |
| Figura 4. Progressão da combustão, pressão (P) e temperatura (T) do cilindro. Fonte: (Khair, 2006) | 38 |
| Figura 5. Formação, no <i>spray</i> de injeção, das espécies emitidas. | 39 |
| Figura 6. Etapas antes e após a auto-ignição..... | 42 |
| Figura 7. Efeitos do tipo de estrutura carbônica na qualidade de ignição. | 44 |
| Figura 8. Fases da combustão em motores diesel..... | 46 |
| Figura 9. Três caminhos desde a mistura do ar com o combustível até a combustão. | 47 |
| Figura 10. Representação esquemática da formação de hidrocarbonetos a partir do combustível injetado durante o atraso de ignição. | 51 |
| Figura 11. Representação esquemática para a formação de hidrocarbonetos a partir do combustível injetado depois do atraso de ignição..... | 52 |
| Figura 12. Efeito da carga sobre a emissão de hidrocarbonetos e aldeídos. | 54 |
| Figura 13. Representação esquemática das regiões do <i>spray</i> de injeção. | 56 |
| Figura 14. Correlação entre a emissão de hidrocarbonetos com a duração do atraso de ignição para motor diesel com injeção direta..... | 57 |
| Figura 15. Equipamentos específicos para análises de gases: (a) TurboMatrix TD e (b) Turbo Matrix ATD, ambos da Perkin Elmer. ... | 92 |
| Figura 16. GC/MS Clarus 600 da Perkin Elmer e o esquema do quadrupolo deste equipamento..... | 94 |
| Figura 17. Representação esquemática do espectrômetro de massas. ... | 95 |
| Figura 18. Representação de um cromatograma e o espectro de massas para o composto eluído. | 96 |
| Figura 19. Motogerador selecionado para os ensaios de emissão. | 101 |
| Figura 20. Foto do painel de dissipação de energia, (a) visão frontal; (b) visão lateral. | 102 |
| Figura 21. Interface de aquisição de dados no LabView..... | 103 |
| Figura 22. Prolongamento do escapamento para garantir um fluxo laminar..... | 103 |

| | |
|--|-----|
| Figura 23. Esquema da concepção inicial para coleta de gases do escapamento..... | 104 |
| Figura 24. Esquema de uma concepção inicial para coleta de gases do escapamento..... | 104 |
| Figura 25. Confecção da serpentina de cobre do trocador de calor. | 105 |
| Figura 26. Sistema de resfriamento e coleta dos gases da exaustão do motor diesel..... | 106 |
| Figura 27. Sistema de coleta das amostras de exaustão do motor (sistema fora de escala). | 107 |
| Figura 28. Esquema de amostragem dos gases dos sacos em cartuchos adsorventes (desenho fora de escala). | 111 |
| Figura 29. Reação entre um composto carbonilado (aldeído ou cetona) e 2,4-DNPH, formando a hidrazona correspondente e água..... | 112 |
| Figura 30. (a) Foto e (b) representação esquemática dos tubos empregados na coleta dos carbonilados. | 112 |
| Figura 31. Representação esquemática do tubo empregado alternativamente na coleta de laboratório para análise dos carbonilados. | 113 |
| Figura 32. Equipamento utilizado nas análises dos carbonilados: LC-2020 equipado com detector PDA e MS..... | 116 |
| Figura 33. Cromatograma em (a) 2D e (b) 3D para o padrão cromatográfico utilizado. | 117 |
| Figura 34. Cromatograma do padrão cromatográfico com detecção por ESI-MS utilizando extração de íons..... | 118 |
| Figura 35. Vista superior do Olfatometro de diluição dinâmica Odile 2000. | 120 |
| Figura 36. Foto demonstrando como foram feitas as coletas com tubos em série. | 121 |
| Figura 37. Otimização dos volumes amostrados para quantificação em tubo com adsorventes em série: (a) esquerda, tubo da frente e (b) direita, tubo de trás. | 122 |
| Figura 38. Variação média (n=15) das emissões de CO para diferentes aditivos. A linha tracejada representa os valores para o S10, combustível de referência..... | 128 |
| Figura 39. Relação entre a emissão de CO e entalpia de combustão para diferentes aditivos (5 % v/v). | 129 |
| Figura 40. Variação média (n=15) das emissões de NO para diferentes aditivos. A linha tracejada representa os valores para o S10, combustível de referência..... | 131 |
| Figura 41. Relação entre a emissão de NOx e entalpia de combustão para diferentes aditivos (5 % v/v) | 133 |

| | |
|---|-----|
| Figura 42. Variação média (n=15) das emissões de NOx para diferentes aditivos. A linha tracejada representa os valores para o S10, combustível de referência..... | 134 |
| Figura 43. Consumo específico para diferentes proporções dos aditivos (n=15) . A linha tracejada representa os valores para o S10, combustível de referência..... | 136 |
| Figura 44. Proporção média (n=3) e desvio-padrão (95% de confiança) dos carbonilados emitidos utilizando-se S10 e MEA15 como combustível..... | 140 |
| Figura 45. Porcentagem relativa da emissão dos carbonilados na emissão do S10 e MEA15..... | 141 |
| Figura 46. Proporção média (n=3) e desvio-padrão (95% de confiança) dos carbonilados emitidos utilizando-se S10 e TERC5 como combustível..... | 143 |
| Figura 47. Porcentagem relativa da emissão dos carbonilados na emissão do S10 e TERC5..... | 145 |
| Figura 48. Proporção média (n=3) e desvio-padrão (95% de confiança) dos carbonilados emitidos utilizando-se S10 e TERC15 como combustível..... | 146 |
| Figura 49. Porcentagem relativa da emissão dos carbonilados na emissão do S10 e TERC15..... | 147 |
| Figura 50. Proporção média (n=3) e desvio-padrão (95% de confiança) dos carbonilados emitidos utilizando-se S10 e CET30 como combustível..... | 149 |
| Figura 51. . Porcentagem relativa da emissão dos carbonilados na emissão do S10 e CET30..... | 150 |
| Figura 52. Concentração odorante média (n=3) na emissão dos diferentes combustíveis..... | 155 |
| Figura 53. Variação da concentração odorante para as formulações MEA15, TERC5, TERC15 e CET30..... | 158 |
| Figura 54. Associação entre fator de emissão do CO, Carbonilados Totais e Variação Odorante: (a) Gráfico XYY e (b) Gráfico de Contorno..... | 159 |
| Figura 55. Associação entre fator de emissão do NO, Carbonilados Totais e Variação Odorante: (a) Gráfico XYY e (b) Gráfico de Contorno..... | 161 |
| Figura 56. Associação entre fator de emissão do NOx, Carbonilados Totais e Variação Odorante: (a) Gráfico XYY e (b) Gráfico de Contorno..... | 163 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|-----|
| Tabela 1. Propriedades das especificações do diesel..... | 60 |
| Tabela 2. Limites de emissão para veículos pesados, em g/kWh..... | 83 |
| Tabela 3. Características indicativas do óleo diesel. | 84 |
| Tabela 4. Técnicas para análises das emissões..... | 89 |
| Tabela 5. Especificações do motor..... | 100 |
| Tabela 6. Propriedades do S10, MEA, TERC, DEE, HEPT, DOD e CET. | 109 |
| Tabela 7. Especificações dos analisadores empregados..... | 114 |
| Tabela 8. Emissão de compostos regulamentados para S10, MEA15, TERC5, TERC15 e CET30. | 137 |
| Tabela 9. Proporção (n=3) e fator de emissão dos carbonilados para óleo diesel puro e formulações..... | 151 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|-------------------|--|
| n | Número de replicatas |
| COV | Compostos Orgânicos Voláteis |
| NO | Monóxido de Nitrogênio |
| NO _x | Óxidos de Nitrogênio |
| S10 | Óleo Diesel de Referência (Euro IV com menos de 10 ppm de enxofre) |
| MEA | Acetato de 2-metoxietila |
| MEA1 | 1% (v/v) de MEA em Óleo Diesel S10 |
| MEA5 | 5% (v/v) de MEA em Óleo Diesel S10 |
| MEA15 | 15% (v/v) de MEA em Óleo Diesel S10 |
| TERC | Terc-Butanol |
| TERC1 | 1% (v/v) de TERC em Óleo Diesel S10 |
| TERC5 | 5% (v/v) de TERC em Óleo Diesel S10 |
| TERC15 | 15% (v/v) de TERC em Óleo Diesel S10 |
| DEE | Dietil Éter |
| DEE1 | 1% (v/v) de DEE em Óleo Diesel S10 |
| DEE2 | 2% (v/v) de DEE em Óleo Diesel S10 |
| DEE5 | 5% (v/v) de DEE em Óleo Diesel S10 |
| HEPT] | n-Heptano |
| HEPT5 | 5% (v/v) de HEPT em Óleo Diesel S10 |
| HEPT15 | 15% (v/v) de HEPT em Óleo Diesel S10 |
| DOD | Dodecanol |
| DOD5 | 5% (v/v) de DOD em Óleo Diesel S10 |
| CET | n-Hexadecano |
| CET2 | 2% (v/v) de CET em Óleo Diesel S10 |
| CET5 | 5% (v/v) de CET em Óleo Diesel S10 |
| CET15 | 15% (v/v) de CET em Óleo Diesel S10 |
| CET30 | 30% (v/v) de CET em Óleo Diesel S10 |
| CET50 | 50% (v/v) de CET em Óleo Diesel S10 |
| LCQAr | Laboratório de Controle e Qualidade do Ar |
| LabCET | Laboratório de Combustão e Engenharia de |
| Sistemas Térmicos | |
| ATD | Dessorção Térmica Automática |
| GC | Cromatografia Gasosa |
| HPLC | Cromatografia Líquida de Alta Eficiência |
| FID | Detector de Ionização de Chama |
| UV-Vis | Espectroscopia de Ultravioleta e Visível |

FTIR Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

NDIR Espectroscopia no Infravermelho Próximo

HPA Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

HMA Hidrocarbonetos Monoaromáticos

TO-11A Metodologia para Determinação de Carbonilados em Ar Ambiente Utilizando Cartuchos Adsorventes e Análise por HPLC da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos

TO-17 Metodologia para Determinação de Compostos Orgânicos Voláteis em Ar Ambiente com Amostragem Ativa Utilizando Cartuchos Adsorventes da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos

Aditivo O termo é utilizado para caracterizar composto orgânico adicionado ao óleo diesel, mesmo em proporções elevadas (como 50%, v/v).

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| 1. INTRODUÇÃO..... | 25 |
| 1.1 - APRESENTAÇÃO DO TEMA..... | 25 |
| 1.2 – JUSTIFICATIVA | 26 |
| 1.3 – OBJETIVOS..... | 27 |
| 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 29 |
| 2.1 - MOTOR DIESEL..... | 29 |
| 2.1.1 – <i>Funcionamento</i> | 29 |
| 2.2 - COMBUSTÃO EM MOTORES DIESEL..... | 30 |
| 2.2.1 – <i>Componentes do processo de combustão</i> | 32 |
| 2.2.2 – <i>Combustível e distribuição do ar no spray</i> | 34 |
| 2.2.2.1 – Região pobre da chama | 35 |
| 2.2.2.2 – Extremidade do <i>spray</i> | 36 |
| 2.2.2.3 – “Cauda” da pulverização | 36 |
| 2.2.2.4 – Combustível depositado nas paredes | 37 |
| 2.2.3 – <i>As três fases do processo de combustão</i> | 39 |
| 2.2.3.1 – Atraso de ignição | 40 |
| 2.2.3.2 – Combustão rápida..... | 45 |
| 2.2.3.3 – Terceira fase da combustão..... | 45 |
| 2.2.4 – <i>Formação da emissão</i> | 48 |
| 2.2.4.1 – Formação hidrocarbonetos..... | 49 |
| 2.2.4.2 – Formação monóxido de carbono | 58 |
| 2.3 – ÓLEO DIESEL..... | 58 |
| 2.3.1 – <i>Definição Geral</i> | 59 |
| 2.3.2 - <i>Especificações do Óleo Diesel</i> | 60 |
| 2.3.3 – <i>Emissão e características do óleo diesel</i> | 61 |
| 2.3.3.1 - Enxofre..... | 62 |
| 2.3.3.2 - Número de Cetano | 64 |
| 2.3.3.3 – Aromáticos | 65 |
| 2.3.3.4 – Densidade | 66 |
| 2.3.3.5 - Volatilidade..... | 66 |
| 2.3.3.6 – Oxigenados | 67 |
| 2.3.3.7 – Aditivos | 67 |
| 2.4 – ADITIVOS OXIGENADOS E PARAFÍNICOS..... | 69 |
| 2.4.1 – <i>Etileno Glicol Monoacetato</i> | 71 |
| 2.4.2 – <i>Etanol</i> | 72 |
| 2.4.3 – <i>n-Butanol</i> | 73 |
| 2.4.4 – <i>Acetato de 2-metoxietila</i> | 73 |
| 2.4.5 – <i>Dietil éter</i> | 74 |

| | |
|---|------------|
| 2.4.6 – <i>n</i> -Heptano | 75 |
| 2.4.7 – Parafinas | 75 |
| 2.5 – EMISSÕES DE MOTORES DIESEL | 76 |
| 2.5.1 – <i>Impactos Ambientais</i> | 76 |
| 2.5.2 – <i>Compostos tóxicos na exaustão de motores diesel</i> | 80 |
| 2.5.3 – <i>Normas de Emissões (Proconve Fase P7/Euro V)</i> | 81 |
| 2.6 – ODOR..... | 85 |
| 2.6.1 – <i>Definição Geral</i> | 85 |
| 2.6.2 – <i>Percepção olfativa</i> | 85 |
| 2.6.3 – <i>Odor nas emissões do diesel</i> | 86 |
| 2.7 – MÉTODOS DE ANÁLISES DE EMISSÕES | 87 |
| 2.7.1 – <i>Emissões Regulamentadas</i> | 88 |
| 2.7.2 – <i>Emissões Não Regulamentadas</i> | 90 |
| 2.7.1.1 – <i>Compostos Carbonilados (Aldeídos e Cetonas)</i> | 97 |
| 3. MATERIAIS E MÉTODOS | 99 |
| 3.1. DESCRIÇÃO DA BANCA DE TESTES | 99 |
| 3.2 – COMBUSTÍVEIS ESTUDADOS..... | 108 |
| 3.3 – AMOSTRAGENS DAS EMISSÕES DA COMBUSTÃO | 110 |
| 3.3.1 – <i>Alterações no Método TO-11A</i> | 113 |
| 3.4 – PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS DAS EMISSÕES | 114 |
| 3.4.1 – <i>Equipamento e condições para análise dos compostos inorgânicos</i> | 114 |
| 3.4.2 - <i>Equipamento e condições de análise dos compostos carbonilados</i> | 115 |
| 3.4.2.1 – <i>Alterações no Método TO-11A</i> | 118 |
| 3.4.3 – <i>Equipamento e condições para análise olfatométrica</i> | 119 |
| 3.5 - CONTROLE DE QUALIDADE DAS ANÁLISES DOS CARBONILADOS..... | 120 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 125 |
| 4.1 – AVALIAÇÕES DOS INORGÂNICOS | 125 |
| 4.2 – AVALIAÇÕES DOS CARBONILADOS | 138 |
| 4.3 – AVALIAÇÕES OLFATOMÉTRICAS..... | 152 |
| 4.4 - ANÁLISES COMPARATIVAS | 156 |
| 5. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES | 165 |
| 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 169 |

1. Introdução

1.1 - Apresentação do tema

Durante os últimos anos, tem-se acompanhado a evolução das novas especificações para o óleo diesel em todo o mundo, visando à diminuição da emissão de poluentes para o meio ambiente. Tais reduções, embora reflitam num ar de melhor qualidade, ainda não interferem nos odores e compostos carbonilados emanados na exaustão de motores do ciclo diesel.

A determinação de compostos orgânicos voláteis (aldeídos, cetonas, nomaaromáticos, alifáticos, entre outros) e concentração odorante na exaustão de motores diesel são temas inovadores e motivo de grande prioridade na atual conjuntura da regulamentação para veículos pesados no Brasil. No dia 01 de janeiro de 2012, tem início a fase 7 do Proconve (P7) que regulamentará a emissão, entre outras medidas, de aldeídos totais na exaustão de veículos pesados novos.

Além de regulamentação da emissão de aldeídos, a Resolução n° 403 de 11 de novembro de 2008 tolera a emissão de até 25 ppm de amônia (NH₃) na exaustão de veículos pesados (pelo advento do ARLA32)¹. Diante de uma regulamentação que admite emissão de amônia, composto reconhecidamente odorante, na exaustão de veículos que utilizam motores diesel, a determinação da concentração odorante poderá ser um importante parâmetro indicativo da qualidade ambiental na exaustão desses veículos.

Essa tese tem o intuito de sugerir um composto químico a ser adicionado ao diesel com potencial redução dos odores no efluente gasoso gerado pela combustão, em motor monocilíndrico, desse combustível. Entretanto, para que esse objetivo geral seja alcançado, desenvolveu-se uma metodologia capaz de determinar, utilizando olfatometria dinâmica, todas as características relacionadas aos odores emitidos na exaustão de motores diesel (intensidade, hedonicidade, concentração odorante, etc).

Além da avaliação odorante, avaliações da emissão dos compostos carbonilados foram realizadas concomitantemente às análises olfatométricas, utilizando princípios da metodologia TO-11A da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA, 1999f). Essas determinações foram fundamentais para entender o

¹ Instrução Normativa IBAMA, n°23 de 2009

comportamento dos aditivos sobre as emissões atmosféricas e relacionar variáveis físico-químicas à análise sensorial da olfatosmetria. Determinações de CO, NO e NO_x seguiram todo o trabalho.

O trabalho torna-se um marco na busca por padrões de qualidade, tanto do combustível como das emissões na exaustão, que alcancem uma preocupação com o odor gerado na exaustão de motores diesel. A proposição de uma formulação de combustível potencialmente capaz de reduzir os odores na exaustão de motores diesel pode ser utilizada como parâmetro orientador na definição de padrões de qualidade dos combustíveis utilizados em veículos que transitem em centros urbanos. Devido ao grande contato desses veículos com seres humanos, a redução dos odores emanados na exaustão reduziria o impacto para o meio físico, biológico e sócio econômico causado por esses veículos, em regiões de grande densidade demográfica.

1.2 – Justificativa

A poluição atmosférica tem emergido como um dos maiores problemas globais. Na última década, o desenvolvimento de novos motores, o uso de diferentes formas de tratamento dos gases nas exaustões e o aumento na qualidade dos combustíveis têm gerado uma significativa redução de poluentes (regulamentados ou não). No entanto, o número de veículos circulando vem crescendo tanto que, em grandes áreas urbanas, os valores limites de vários poluentes são freqüentemente excedidos (Turrio-Baldassarri *et al.*, 2006).

Os combustíveis a base de petróleo são um benefício para o atual desenvolvimento da humanidade. Eles possuem um papel vital no desenvolvimento industrial, transporte, agricultura e muitos setores que compõem as necessidades básicas dos seres humanos. O diesel, por exemplo, é uma fonte fundamental de energia na matriz energética atual. No Brasil, seu consumo continua crescendo (12 %, em base energética, entre 2005 e 2009) devido à significativa contribuição do transporte rodoviário de cargas (Guerreiro, 2010).

Em contra partida, associado à utilização de combustíveis fósseis está o sério problema das emissões atmosféricas. Hidrocarbonetos emitidos por motores diesel, por exemplo, são uma mistura complexa de compostos, gerados a partir da combustão incompleta do combustível, particionados entre a fase gasosa e líquida. Ambas as fases apresentam compostos potencialmente perigosos para o meio ambiente e saúde humana.

Dessa forma, o conhecimento cada vez mais aprofundado da composição química das emissões provenientes de motores diesel poderá contribuir para diretrizes regulamentadoras das emissões de classes específicas de compostos orgânicos, como os monoaromáticos, poliaromáticos, aldeídos e cetonas. A caracterização química das emissões pode contribuir para determinar quais são as classes de compostos que contribuem para o buquê odorante nas emissões de motores diesel.

Além disso, alterações na composição do diesel capazes de reduzir a emissão desses compostos podem gerar redução no odor na exaustão dos motores diesel e melhorar a qualidade de vida das pessoas que, diariamente, têm contato com este tipo de efluente gasoso, como centros urbanos, embarcações e ambientes industriais.

1.3 – Objetivos

O objetivo geral desse trabalho consiste na proposição de um aditivo para o diesel capaz de reduzir a concentração odorante das emissões provenientes da combustão de óleo diesel em motor de combustão interna.

Como objetivos específicos relacionados ao desenvolvimento dos trabalhos, há especial interesse em:

- Desenvolver e testar uma bancada, contendo um motor do ciclo diesel monocilíndrico, para coletar amostras de emissões provenientes da combustão do diesel e realizar análises olfatométricas e físico-químicas (inorgânicos e carbonilados) concomitantemente.
- Adequar e aplicar metodologia para determinar quantitativamente e qualitativamente os compostos carbonilados (aldeídos e cetonas) presentes nas emissões de motores diesel, tendo como base a TO-11A da EPA;
- Relacionar os resultados das análises físico-químicas (inorgânicos e carbonilados) com determinações de concentração odorante nas emissões provenientes da combustão das seguintes formulações: MEA15, TERC5, TERC15 e CET30²;

² Os valores após as siglas dos aditivos representam suas proporções, em volume, no diesel referência.

- Avaliar a eficiência dos aditivos: acetato de 2-metoxietila (MEA), terc-butanol (TERC), heptano (HEPT), dodecanol (DOD), dietil éter (DEE) e n-hexadecano (CET) como redutores da emissão odorante na exaustão de motor diesel.

2. Revisão Bibliográfica

2.1 - Motor diesel

Em 1892 Rudolph Diesel idealizou um novo tipo de motor, capaz de queimar carvão finamente pulverizado. A seqüência de operação do ciclo Diesel era semelhante à do Otto³, com exceção da alta razão de compressão a ser usada e do fato do ar inserido no cilindro durante a aspiração ser puro (isento de combustível). A rápida compressão do ar aspirado elevaria a temperatura de modo a possibilitar a auto-ignição do combustível injetado na câmara de combustão. Diesel concluiu, após árdua experimentação, finalmente, que a injeção de combustíveis líquidos produzia resultados muito melhores que a injeção de carvão finamente pulverizado. Tentou inicialmente benzina⁴, o petróleo bruto, diminuiu a compressão, etc. Esses trabalhos levam-no a realizar em 1897, um novo motor que funciona de modo satisfatório. Motores diesel passaram por várias modificações e melhorias e tomaram mundo contemporâneo com aplicabilidades inúmeras (Obert, 1971).

2.1.1 – Funcionamento

Na maioria das aplicações, os motores Diesel funcionam a quatro tempos. O ciclo de 4 tempos corresponde a 4 cursos do pistão, ou seja, de duas voltas no virabrequim. O ciclo inicia-se com o êmbolo no Ponto Morto Superior (PMS). A válvula de admissão está aberta e o êmbolo, ao descer, aspira o ar para dentro do cilindro.

- **Primeiro tempo**, curso na descendente, admissão de ar puro.

O êmbolo atinge o Ponto Morto Inferior (PMI) e inicia-se então a compressão. A temperatura do ar dentro do cilindro aumenta substancialmente devido à diminuição do volume.

- **Segundo tempo**, curso ascendente, compressão do ar puro.

Pouco antes do PMS o combustível começa a ser pulverizado pelo injetor em finas gotículas, misturando-se com o ar quente até que se dá a combustão. O combustível começa a ser injetado um pouco antes

³ Famoso ciclo quatro tempos inventado por Beau de Rochas, realizado por Otto e aplicado por numerosos construtores.

⁴ Os alemães chamam "benzina" à gasolina pelo fato de ter sido Karl Benz quem primeiro a empregou num motor a explosão.

do PMS. A expansão começa após o PMS com a mistura (ar + combustível) em excesso global de ar, embora exista proporção estequiométrica local certa para a combustão espontânea, onde o combustível continua a ser pulverizado (dependendo do projeto) até momentos antes do PMI.

- **Terceiro tempo**, segundo curso descendente, injeção do combustível e combustão.

O ciclo termina com a fase de escape, onde o embolo retorna ao PMS, o que faz com que os gases de combustão sejam expulsos do cilindro, retomando assim o ciclo.

- **Quarto tempo**, segundo curso ascendente, exaustão dos gases queimados.

Uma ilustração dos quatro tempos em um motor do ciclo diesel pode ser visualizada na Figura 1.

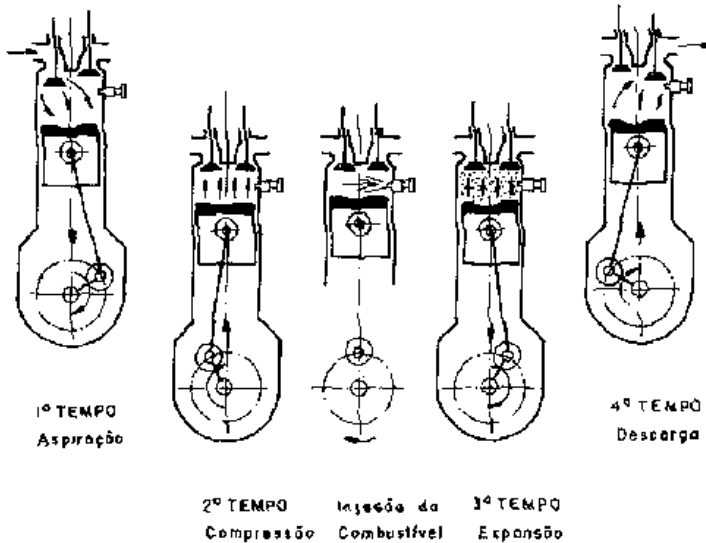


Figura 1. Ilustração dos 4 tempos de motor diesel.

Fonte: (UFMG, 2011)

2.2 - Combustão em motores diesel

A crescente preocupação sobre fontes de energia e meio ambiente tem gerado um aumento no interesse por estudos em máquinas e sistemas de conversão de energia, bem como fontes alternativas de energia. Em várias ocasiões, essas preocupações levam a um sério debate sobre nossa forma de vida e a industrialização global. Sobretudo,

engenheiros e pesquisadores têm intensificado seus esforços para aumentar a eficiência energética de máquinas de conversão de energia, como os motores de combustão interna, com o mínimo de emissão e consumo de combustível. Essas pesquisas envolvem muitos, se não todos, os subsistemas dos motores de combustão interna. Por serem conversores eficientes energeticamente, os motores diesel ganharam popularidade em diversas aplicações (Khair, 2006, p. 93).

Motores diesel têm uma excelente reputação devido as suas características de baixo consumo de combustível, confiabilidade e durabilidade. Também são conhecidos pela baixa emissão de hidrocarbonetos e monóxido de carbono. Entretanto, esses motores têm sofrido rejeição no setor de transporte público, especialmente nos EUA, por sua elevada emissão de odores e fuligem na exaustão, contendo altas concentrações de óxidos de nitrogênio e material particulado. Pelo fato de que o desempenho, consumo de combustível e emissão de poluentes são dependentes do processo de combustão é necessário primeiro entender os mecanismos da combustão dos motores diesel para que se possa melhorar essas questões (Heywood, 1998; Khair, 2006, p. 93).

A combustão em motores diesel é um processo complexo, cujos detalhes do mecanismo ainda não estão completamente estabelecidos. Essas complexidades são desafios aos pesquisadores que só podem ser resolvidos utilizando-se modernas ferramentas como máquinas fotográficas para altas velocidades, utilizadas em motores “transparentes”, a capacidade computacional de máquinas contemporâneas e vários modelos matemáticos desenvolvidos para simular a combustão em motores diesel (Heywood, 1988, p. 497; Khair, 2006, p. 93). A Figura 2 mostra a seqüência de combustão em um motor diesel de injeção direta. A primeira foto mostra o *spray* de combustível penetrando na câmara de combustão. A ignição ocorre em -8° e chama se propaga rapidamente em -7° .

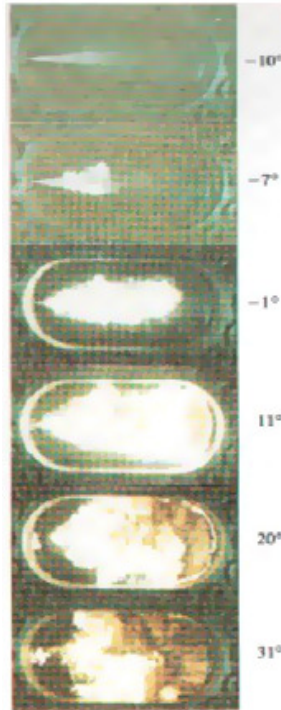


Figura 2. Seqüência de fotografias para combustão em motor de injeção direta com injeção simples. Fonte: (Heywood, 1988)

2.2.1 – Componentes do processo de combustão

O princípio básico de operação dos motores diesel para a combustão do óleo diesel é o caminho para a liberação da energia armazenada no combustível. Para que esse processo aconteça, o oxigênio deve estar disponível para o combustível de maneira que facilite a combustão. Um dos aspectos mais importantes desse processo é a mistura entre combustível e ar.

Nos motores diesel, o combustível é injetado na câmara de combustão perto do fim do curso do pistão, poucos graus antes do ponto morto superior (PMS). O combustível é injetado, em alta velocidade, por um, ou mais, jatos, através de orifícios do injetor. O combustível é atomizado em pequenas gotículas e entra na câmara de combustão. O combustível atomizado absorve energia do meio, proveniente do ar comprimido que está a alta temperatura e pressão. Como o pistão

continua até chegar ao PMS, a mistura (predominantemente ar) atinge a temperatura de auto-ignição do combustível. A ignição instantânea de algumas partes dessa mistura de combustível e ar ocorre após o período de atraso da ignição. Essa ignição instantânea é considerada o início da combustão (também o final do período de atraso da ignição) e é marcada pelo aumento brusco de pressão no cilindro devido à combustão da mistura ar/combustível (A/C). Atomização, vaporização e mistura do vapor do combustível e ar, juntamente com a combustão, continuam até que todo combustível injetado seja queimado (Khair, 2006, p.93).

A partir das discussões acima, presume-se que os seguintes fatores têm primordial importância no processo de combustão:

- A facilidade do ar ser admitido e sua temperatura em diferentes dimensões;
- O combustível injetado, sua atomização, penetração do *spray*, temperatura e suas características químicas.

Diante desses dois aspectos principais, outros parâmetros podem influenciar drasticamente e desenvolver “papéis”, embora secundários, não menos importantes, para o processo de combustão. Parâmetros secundários incluem:

- As dimensões da válvula de entrada que controla a massa total de ar que é induzida ao cilindro em um determinado espaço de tempo;
- A taxa de compressão influencia na vaporização do combustível e, conseqüentemente, na velocidade de mistura entre ar e combustível;
- A pressão de injeção controla a atomização do combustível;
- A geometria do furo do bico injetor (comprimento/diâmetro) controla a penetração do *spray* de combustível na câmara;
- A geometria do *spray* de injeção afeta diretamente a qualidade da combustão.
- A configuração das válvulas de admissão e exaustão controla a posição da injeção. Duas válvulas forçam uma injeção inclinada na câmara de combustão. Em contra partida, quatro válvulas proporcionam uma injeção mais verticalizada na câmara de combustão.

Portanto, é fundamental entender que o sistema de combustão de um motor diesel não está limitado apenas à câmara de combustão e ao *spray* de injeção do combustível. O resultado do processo de combustão é influenciado por várias partes, componentes ou sistemas do motor diesel.

2.2.2 – Combustível e distribuição do ar no *spray*

O processo de combustão em motores diesel de injeção direta é um processo heterogêneo e tridimensional. A indústria tem desenvolvido um bom entendimento conceitual da combustão em motores diesel, mas dificuldades ainda permanecem em descrições quantitativas em muitos dos processos. Vários modelos que existem atualmente são capazes de se aproximar ao processo de combustão e chegam a prever níveis de emissões resultantes que se assemelham aos resultados experimentais.

Um estudo com fotografias de alta velocidade em motores do ciclo diesel com injeção direta mostra que no início da combustão, o *spray* tem uma forma similar ao mostrado na representação esquemática da Figura 3. A distância média entre as gotículas é diferente para diferentes pontos do *spray* de combustível, sendo cada vez maiores próximas as bordas, onde as menores gotículas estão concentradas. A relação ar/combustível (A/C) e, conseqüentemente, os mecanismos de combustão são variáveis ao longo da câmara de combustão (Heywood, 1988, p. 524; Khair, 2006, p. 94).

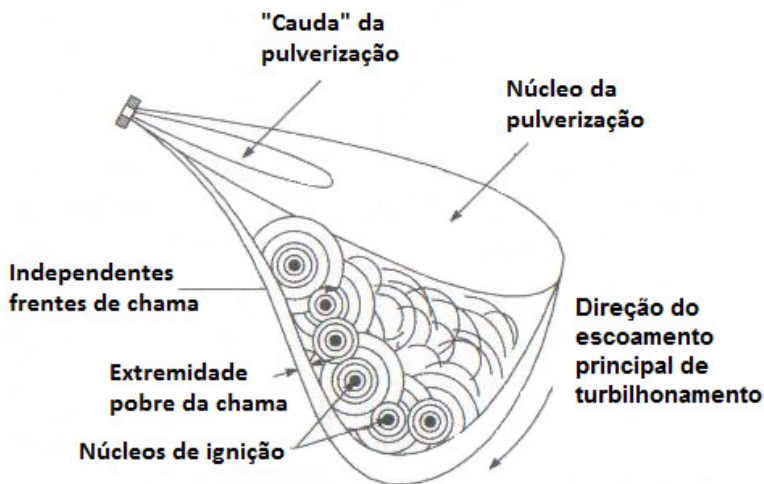


Figura 3. Esquema do *spray* do combustível misturando com ar (vista lateral).
Fonte: (Khair, 2006)

Como se pode esperar, a relação local de combustível e ar é maior ao longo da linha central do *spray* e diminui nas extremidades do cone do jato. Evidentemente que a relação A/C varia também ao longo da linha central do *spray*. A distribuição varia com a distância radial em relação ao furo do bico levando-se em conta todo o combustível, fase líquida e vapor. Portanto, na borda a jusante do jato e a uma distância mais afastada do núcleo de pulverização, a relação entre combustível e ar sempre se aproxima de zero e aumenta em direção ao centro do jato. Pode-se assumir que maioria das gotículas que são transportadas para fora do núcleo é, parcial ou completamente, evaporada antes do início da ignição e que a mistura próxima as extremidades do *spray* consiste em uma pré-mistura de vapores de combustível e ar (Khair, 2006, p. 94).

2.2.2.1 – Região pobre da chama

A concentração de vapor entre o centro e as extremidades do *spray* não é homogênea e a relação A/C varia de zero até infinito. Estudos utilizando fotografias no *spray* de combustão em motores diesel mostram que a ignição se inicia nas proximidades externas do jato de combustível. Núcleos de ignição são usualmente formados em vários locais onde é mais provável a auto-ignição. Um detalhe desse fenômeno

pode ser visto na representação da Figura 3. Uma vez iniciada a ignição, pequenas e independentes chamas não luminosas propagam-se e iniciam a ignição na mistura combustível no seu entorno. Essa mistura A/C, em média de massa, é “pobre” de combustível. A região em que essas chamas independentes se propagam é chamada de região pobre da chama (RPC). Nessa região, óxidos de nitrogênio são formados em altas concentrações como um produto da combustão. Em condições de baixa carga, uma pequena quantidade de combustível é consumida e a temperatura da combustão pode não ser alta o bastante para produzir alta concentração de óxidos de nitrogênio (Khair, 2006, p. 95).

2.2.2.2 – Extremidade do *spray*

Próximo a borda externa do *spray* de combustível, a mistura é freqüentemente muito “pobre” para a ignição ou para suportar uma combustão estável. Nessa região, que pode ser vista na Figura 3 como indicada por “Extremidade pobre da chama”, encontra-se combustível decomposto e parcialmente oxidado. Os produtos decompostos são principalmente hidrocarbonetos de pequena cadeia carbônica. Os produtos de oxidação parcial incluem aldeídos e outros compostos oxigenados. Acredita-se que essa região com relação extremamente pobre de combustível é uma importante fonte de produção de hidrocarbonetos incompletamente queimados bem como os constituintes do buquê odorante das emissões. O tamanho dessa região depende de vários fatores, incluindo a temperatura e pressão na câmara durante o curso da combustão, a turbulência do ar e o tipo de combustível. Em geral, altas temperaturas e pressões estendem a chama a regiões de misturas pobres. Sabe-se que fatores como o aumento da relação A/C, ou mesmo a utilização de turbo, afeta a pressão e temperatura dos gases no cilindro e, por sua vez, influencia o tamanho das regiões pobres de combustível (Khair, 2006, p. 95).

2.2.2.3 – “Cauda” da pulverização

A última parte do combustível injetado consiste de grandes gotas devido à, relativamente, baixa pressão diferencial atuando sobre o combustível no final do processo de injeção. Isso é causado pela combinação do decaimento da pressão de injeção do combustível e ao aumento da pressão do gás do cilindro. A penetração dessa parte do combustível, chamada aqui de “cauda” do *spray*, é usualmente limitada. Sobre condições de alta carga, a “cauda” do *spray* tem uma pequena

chance de entrar na região com uma concentração adequada de oxigênio. A temperatura no entorno desses gases é razoavelmente alta (próxima da temperatura máxima do ciclo) e a velocidade de transferência de calor para essas gotículas é muito alta. Essas gotículas tendem, portanto, a evaporarem rapidamente e se decompor. O produto da decomposição contém hidrocarbonetos incompletamente “queimados”. Produtos parcialmente queimados incluem monóxido de carbono e aldeídos (Khair, 2006, p. 96).

2.2.2.4 – Combustível depositado nas paredes

Uma parte do combustível injetado impregna nas paredes do cilindro. Isso é especialmente importante em motores diesel pequenos, com injeção direta, operando em altas rotações por causa do curto caminho do jato. A velocidade de evaporação do filme líquido depende de muitos fatores, incluindo a temperatura do gás e da parede do cilindro, velocidade do gás, pressão do gás e outras propriedades do combustível. Considerando que os gases próximos a parede tenham alta energia cinética e bastante oxigênio para suportar a reação de combustão, a chama se propaga para regiões próximas a parede da câmara. A combustão do resto do combustível sobre a parede depende da velocidade de evaporação e da mistura entre combustível e oxigênio. Se a vizinhança do gás tem uma concentração baixa de oxigênio ou uma mistura “pobre”, a vaporização ocorre sem uma combustão completa. Diante dessas condições, o combustível sofre decomposição e forma hidrocarbonetos incompletamente “queimados”, parcialmente oxidados e partículas de carbono (Heywood, 1988; Khair, 2006, p. 96).

A progressão da combustão no *spray* de combustível, a pressão no cilindro, e a temperatura média na câmara durante a combustão em cada região são representados na Figura 4. O ponto indicado pelo número 1 representa o início da combustão, sendo, a frente de chama, propagada conforme a seqüência 2, 3, 4, 5 e 6. O último ponto, 6, indica a oxidação do combustível impregnado nas paredes da câmara de combustão.

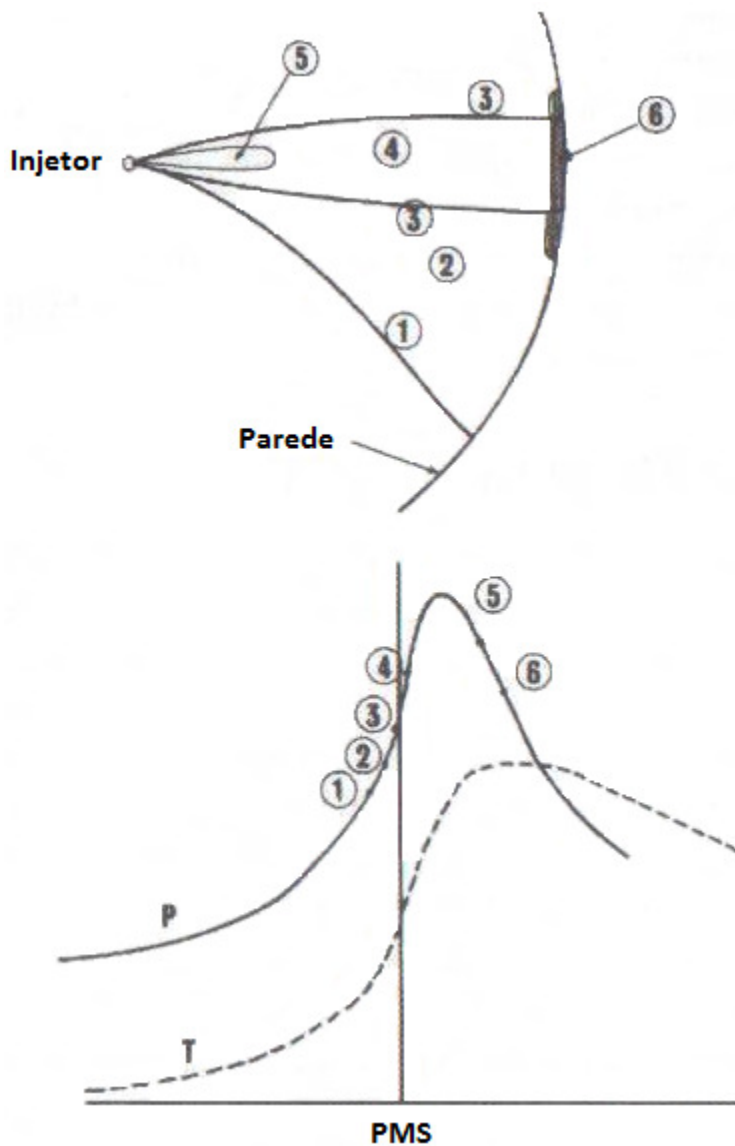


Figura 4. Progressão da combustão, pressão (P) e temperatura (T) do cilindro.
Fonte: (Khair, 2006)

A formação esperada dos poluentes em diferentes regiões do jato, descartando o combustível impregnado nas paredes da câmara, pode ser descrita como mostra o esquema da Figura 5.

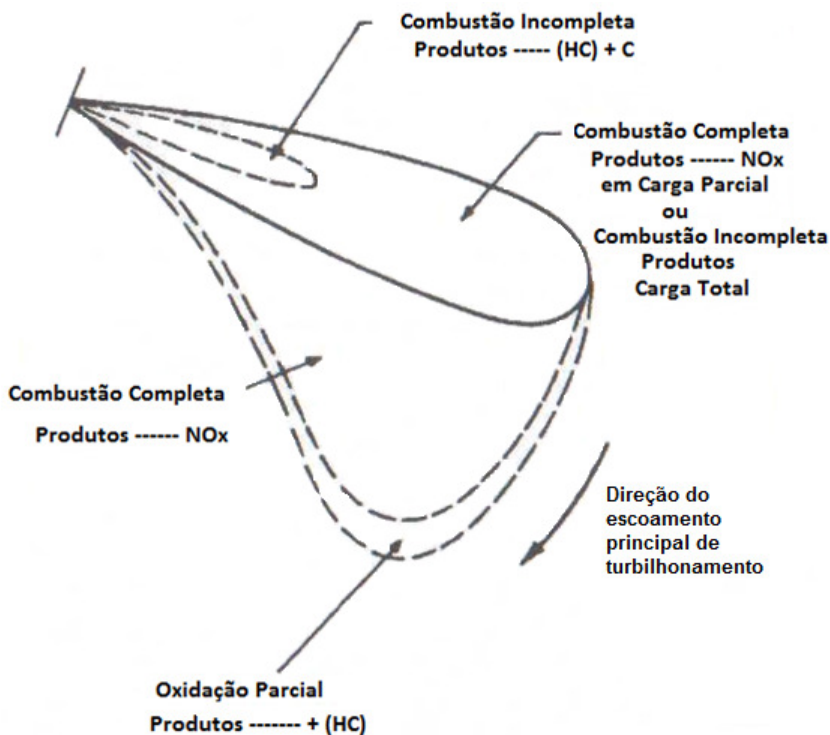


Figura 5. Formação, no *spray* de injeção, das espécies emitidas.

Fonte: (Khair, 2006)

2.2.3 – As três fases do processo de combustão

A combustão do óleo diesel é um processo complexo e envolve etapas de processos físicos e químicos que são bem descritas por muitos autores (Heywood, 1988, p. 505; Taylor, 1988, p. 66; Khair, 2006, p. 100). O processo de combustão é usualmente descrito como consistindo de três fases, como segue:

1. Período de atraso de ignição;
2. Período de combustão rápida;
3. Terceira fase da combustão.

2.2.3.1 – Atraso de ignição

O período de atraso de ignição nos motores diesel, freqüentemente chamado de tempo de indução, corresponde ao tempo requerido depois do início da injeção para o processo de pré-ignição produzir um núcleo de ignição e detecção da combustão. A duração do atraso de ignição é um fator fundamental tendo grande efeito sobre o processo de combustão, estresses mecânicos, ruídos no motor e emissão na exaustão. A

Figura 6 sumariza as etapas físicas e químicas antes da auto-ignição e as que levam a auto-ignição (Heywood, 1988, p. 505; Taylor, 1988, p. 66; Khair, 2006, p. 100).

Os seguintes processos físicos estão envolvidos no período de atraso de ignição (AI):

- Rompimento do *spray* e formação de gotículas;
- Mistura do ar e combustível;
- Aquecimento do combustível líquido e evaporação;
- Difusão do vapor no ar para formar uma mistura com o comburente.

Essas etapas são freqüentemente chamadas de preparação da mistura, embora esse termo possa incluir mais etapas que as listadas acima. Incluindo nessa preparação da mistura estão: o movimento do ar na admissão, através de uma abertura que facilite o processo de mistura; transferência de calor no fluxo de ar de admissão; e muitos outros parâmetros que afetam a qualidade da mistura ar/combustível (Taylor, 1988, p. 67; Khair, 2006, p. 100).

Os seguintes processos químicos estão envolvidos durante o período de atraso de ignição:

- Oxidação dos hidrocarbonetos do combustível na pré-chama;
- Ignição localizada em várias áreas da câmara de combustão.

Seguindo a ignição localizada, bastante energia é gerada levando a:

- Decomposição dos hidrocarbonetos mais pesados e formação de radicais;

- Reações químicas entre componentes decompostos e oxigênio.



Figura 6. Etapas antes e após a auto-ignição.

Fonte: (Khair, 2006).

É difícil distinguir uma “linha” clara de separação entre os processos químicos e físicos. Os processos químicos se iniciam depois que o vapor do combustível entra em contato com o ar. Portanto, um curto estágio da pré-ignição pode ser considerada como dominada por processos físicos que resultam na formação de uma mistura de A/C. O próximo estágio, a pré-ignição, pode ser considerada como dominada por processos químicos que conduzem à auto-ignição.

Pelo fato das características da ignição influenciarem o atraso de ignição, a capacidade do combustível se inflamar é uma importante característica de operação dos motores diesel. A eficiência de conversão do combustível, prontidão de operação, falha na ignição, emissão de fumaça, ruído e facilidade de ignição são todos parâmetros dependentes da qualidade de ignição. O número de cetano do combustível é usado para definir sua qualidade de ignição. O número de cetano é determinado pela comparação do atraso de ignição do combustível com aquele de uma mistura de combustíveis de referência primária, num motor de teste padronizado. Um combustível de baixo número de cetano, com longo tempo de atraso de ignição, em que a maior parte do combustível é injetada antes da ignição ocorrer, resultará numa velocidade de combustão muito elevada quando a combustão é iniciada, com altas taxas de aumento de pressão e elevados picos de pressão. No outro extremo, quando a auto-ignição da maior parte do combustível injetado ocorre, produz-se um ruído característico, freqüentemente, chamado de batida de pino (Heywood, 1988, p. 539; Khair, 2006, p. 101).

Efeito das propriedades do combustível

Uma vez que processos físicos e químicos ocorrem durante o período de atraso de ignição, o efeito das mudanças nas propriedades físicas e químicas dos combustíveis sobre o período de atraso de ignição tem sido vastamente estudado. As características químicas são muito mais importantes. A qualidade de combustão do combustível, definida pelo seu número de cetano, irá, obviamente, alterar o atraso. A dependência do número de cetano do combustível com relação à cadeia carbônica do composto irá variar da seguinte forma: Compostos parafínicos de cadeia linear (alcanos normais) têm maior qualidade de ignição, sendo crescente a qualidade de ignição com o aumento da cadeia carbônica; Compostos aromáticos têm qualidade de ignição pobre como os alcoóis (daí as dificuldades associadas com o uso de metanol e etanol como combustíveis alternativos em motores de ignição por

compressão). A Figura 7 ilustra esse efeito. Os combustíveis estudados utilizaram misturas de parafinas (normal, iso- e cicloalcanos), aromáticos e olefinas com vários números de carbono, em até 20 %, v/v, com o combustível de referência. Esse combustível de referência foi uma mistura de 25 % de n-hexadecano e 75 % de isoctano, com um número de cetano de 38,3 (Heywood, 1988, p. 551).

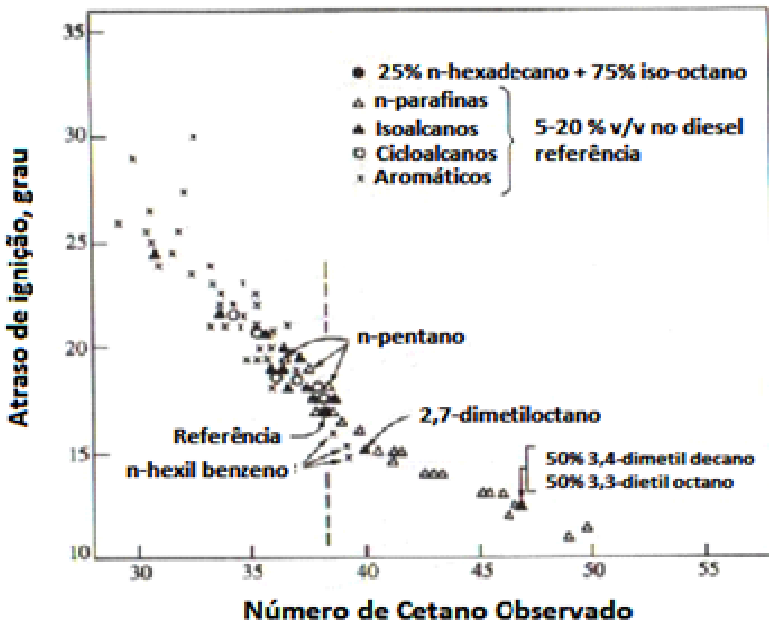


Figura 7. Efeitos do tipo de estrutura carbônica na qualidade de ignição.
Fonte: (Heywood, 1988)

Pode-se perceber pela Figura 7 que a adição de alcanos normais (excluindo n-pentano e compostos de cadeia menor) aumenta a qualidade da ignição. Quando a cadeia carbônica da parafina aumenta, o número de cetano aumenta. Isoalcanos, dependendo do grau de ramificação, reduzem a qualidade de ignição. Cicloalcanos e aromáticos, geralmente, reduzem o número de cetano, a não ser que possuam longas cadeias de alcanos normais ligados ao anel aromático.

2.2.3.2 – Combustão rápida

A combustão, no período de combustão rápida, ocorre principalmente pela queima do combustível que teve tempo de se evaporar e se misturar com o ar durante o período de atraso de ignição. A taxa e extensão da queima durante este período são aproximadamente associados com a extensão do período de atraso e sua relação com o processo de injeção. Essa porção do combustível mistura-se com o ar em uma proporção localmente estequiometricamente e está pronta para entrar em combustão quando uma temperatura adequada for alcançada (temperatura de auto-ignição). Quando a auto-ignição ocorre, a porção pré-misturada do combustível queima em uma velocidade muito elevada, produzindo alta temperatura e pressão na câmara de combustão. O combustível restante não está envolvido no período de combustão rápida por não ter sido injetado, evaporado ou misturado com ar, sendo uma mistura muito “pobre” ou “rica” de combustível para entrar em combustão. O ruído característico dos motores diesel está associado a essa fase. Em geral, é aceito que a taxa de aumento da pressão resultante do período de combustão rápida é proporcional a intensidade de ruído em motores diesel (Heywood, 1988, p. 506; Taylor, 1988, p. 69; Khair, 2006,p.102).

2.2.3.3 – Terceira fase da combustão

A parcela de combustível que não participou da combustão rápida representa a maior parte do total injetado durante o ciclo. Nessa fase, a evaporação do combustível controla a velocidade de queima, que depende da velocidade de mistura com o ar e dessa mistura adquirir condições para se auto-inflamar prontamente. Essa fase é caracterizada pela baixa velocidade de liberação de energia, comparativamente a fase de combustão rápida. Esta fase freqüentemente é chamada de combustão difusa e é representada pelas etapas c e d da Figura 8 (Heywood, 1988, p. 506).

A

Figura 9 apresenta três caminhos da combustão de acordo com o tipo de mistura: “localmente” rica, estequiométrica e pobre. Para a relação estequiométrica, a combustão é completa e os produtos são água e dióxido de carbono. Para mistura rica existem duas possibilidades. Se a mistura permanece rica, a combustão será incompleta e existirá formação de fumaça (Khair, 2006, p.106)..

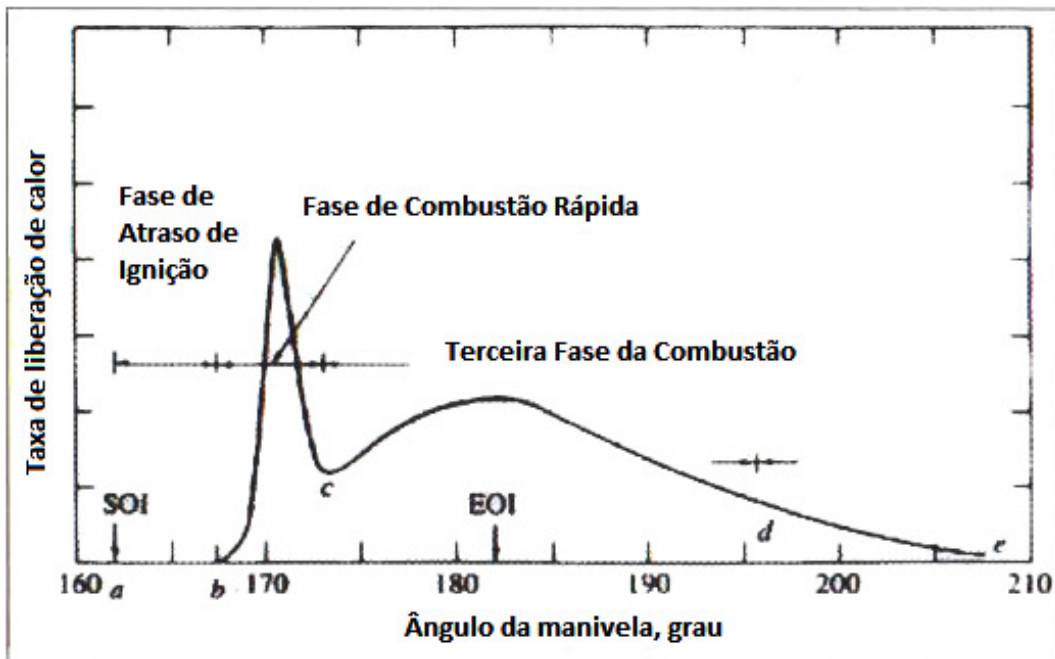


Figura 8. Fases da combustão em motores diesel.

Fontes: (Heywood, 1988; Khair, 2006)

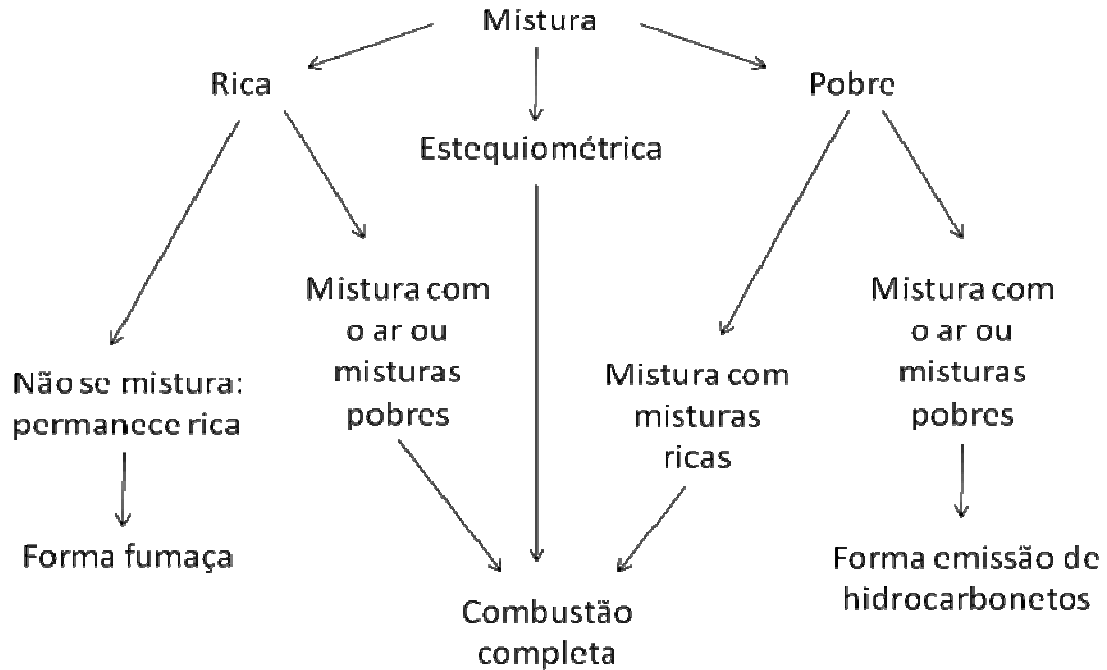


Figura 9. Três caminhos desde a mistura do ar com o combustível até a combustão.

Fonte: (Khair, 2006)

O terceiro caminho mostrado na

Figura 9 inicia-se com uma mistura pobre. Essa mistura terá também dois potenciais caminhos. Se a mistura permanece pobre não irá queimar de forma eficiente e irá produzir hidrocarbonetos incompletamente queimados. Entretanto, se a mistura pobre “encontrar” regiões com uma mistura rica de combustível ou mais combustível e gerar uma condição de mistura estequiométrica tem-se então combustão completa.

Pode-se chamar a atenção para uma última fase da combustão, em que a liberação de calor acontece de forma lenta e o pistão gera expansão na câmara. Existem várias razões para esse comportamento. Uma pequena fração do combustível pode ainda não ter queimado. Além disso, uma fração de energia do combustível está presente na fuligem e em produtos da combustão de misturas ricas de combustível e pode ainda ser liberada. A composição no cilindro não é uniforme e o processo de mistura durante esse período promove combustão mais completa (Heywood, 1988, p. 506).

2.2.4 – Formação da emissão

Diferentemente de motores que usam ignição por centelha, em que a mistura entre combustível e ar é homogênea, a combustão em motores diesel é heterogênea. Nesses motores o óleo diesel é injetado no cilindro em alta temperatura e com ar comprimido. A emissão formada pela combustão dessa mistura desigual ar/combustível não depende apenas das condições anteriores ao processo de combustão, mas também da expansão, especialmente antes da abertura da válvula de exaustão. A preparação da mistura durante o atraso da ignição, qualidade de ignição do combustível, tempo de residência em diferentes temperaturas de combustão, duração da expansão, características gerais da concepção do motor desempenham um importante papel na formação das emissões. De forma geral, as concentrações de diferentes espécies emitidas na exaustão são um resultado da sua formação e da sua redução no sistema de exaustão. Os produtos formados pela combustão incompleta em estágios iniciais da combustão podem ser oxidados depois, durante o curso de expansão. As misturas de hidrocarbonetos incompletamente queimados com gases oxidantes, alta temperatura na câmara de combustão e tempo adequado de residência para o processo de oxidação, permitem uma combustão mais completa (Khair, 2006, p. 105).

2.2.4.1 – Formação hidrocarbonetos

Hidrocarbonetos (HC) na exaustão de motores diesel consistem na decomposição de moléculas do combustível ou recombinação de compostos intermediários (Khair, 2006, p. 105). Outra fonte de HC na exaustão de motores diesel é o óleo lubrificante. As fontes de formação de HC estão relacionadas com a mistura de ar e gotículas grandes do combustível encontradas no final na injeção. Em geral, hidrocarbonetos incompletamente queimados são relatados estarem presentes em regiões mais “pobres” da chama de combustão, como as partes mais próximas a parede da câmara. Obviamente, o desenho do motor e variáveis de operação tem importante papel na formação e oxidação das moléculas de hidrocarbonetos (Khair, 2006, p. 106).

Relação Ar/Combustível

Em motores diesel convencionais, se as mudanças na eficiência volumétrica são desprezadas, a massa de ar por ciclo é praticamente constante. Mudanças na potência, com a velocidade fixa, são acompanhadas pelo controle da quantidade de óleo diesel injetado. Diferenças nos injetores podem levar a variação na distribuição de combustível, quantidade de combustível depositado nas paredes, pressão e temperatura dos gases na câmara e a duração da injeção. Além disso, o combustível injetado durante o período de atraso da ignição (porção pré-misturada) irá se misturar com o ar e produzir uma ampla faixa de relações equivalentes. Algumas dessas misturas poderão ter uma razão muito “pobre” para suportar uma combustão estável. Outras, entretanto, podem estar muito próximas aos valores da relação estequiométrica e prontas para queimar. Outras ainda, podem ser tão “ricas” a ponto de tornar lenta a vaporização do combustível para participar efetivamente no processo de combustão. No ponto de ignição, misturas que estão mais próximas da relação estequiométrica são mais facilmente queimadas. A combustão irá continuar a menos que a relação A/C caia rapidamente devido a mistura com ar circunvizinho ou se a chama for extinta por uma camada limite térmica. As misturas muito “pobres” podem se engajar ao processo de combustão se encontrar e misturarem com combustível vaporizado adicionalmente (Khair, 2006, p. 106).

O inverso também é verdadeiro para as gotículas grandes injetadas no final do processo de injeção. Essas gotículas irão necessitar de ar adicional e alta temperatura para auxiliar na vaporização, mistura e

conseqüente engajamento no processo de combustão. A evaporação, mistura e combustão devem ser rápidas o bastante para consumir a maior parte do combustível injetado antes do curso do pistão ir no sentido de expansão, com conseqüente resfriamento. Caso contrário, um excesso de hidrocarbonetos não queimados será encontrado na emissão. A

Figura 10 é uma representação esquemática da presença de três relações A/C e descreve sua influência na formação hidrocarbonetos incompletamente queimados. A explicação e esquema da

Figura 10 são aplicáveis a porção de combustível injetado durante o período de atraso da ignição (Heywood, 1988, p. 620; Khair, 2006, p. 106).

Para o combustível injetado depois do início da combustão, a pirólise do combustível ou a rápida oxidação do combustível devido à mistura com ar levam a combustão completa. As condições que retardam a velocidade de pirólise e oxidação irão levar a uma mistura localmente rica e um atraso na combustão completa. Sobre as condições previamente reportadas, tem-se uma grande concentração de hidrocarbonetos na exaustão do motor. Uma representação esquemática da formação de hidrocarbonetos com injeção depois do término do período do atraso de ignição é mostrada na Figura 11 (Heywood, 1988, p.620;Khair,2006,p.106).

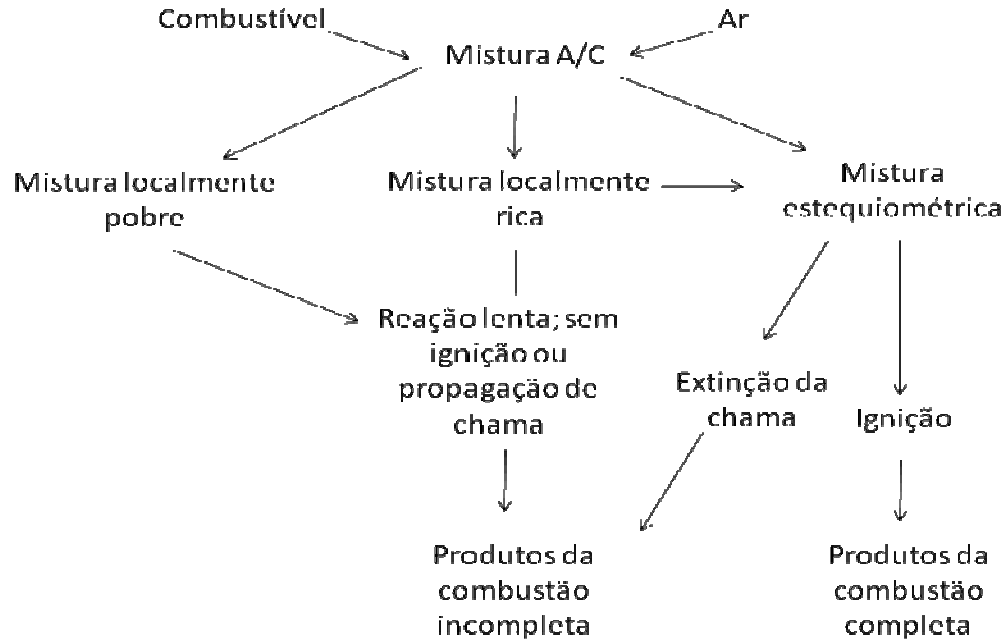


Figura 10. Representação esquemática da formação de hidrocarbonetos a partir do combustível injetado durante o atraso de ignição. Fonte: (Khair, 2006)

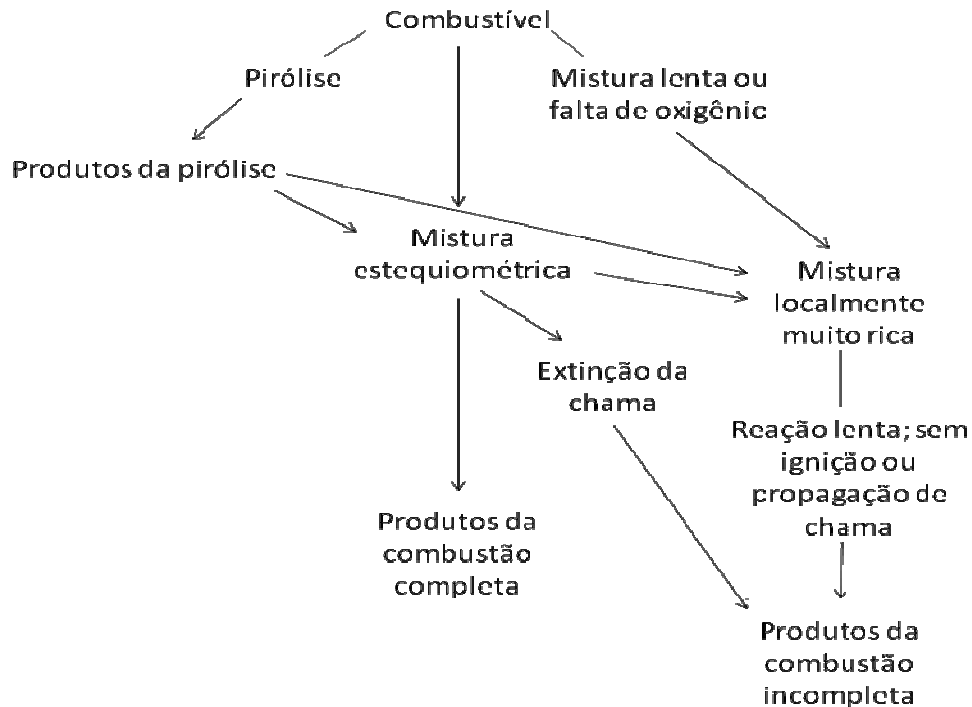


Figura 11. Representação esquemática para a formação de hidrocarbonetos a partir do combustível injetado depois do atraso de ignição. Fonte: (Khair, 2006)

Carga do motor

Nas condições de baixa carga, a combustão no centro da câmara é mais provável, significando que o combustível não pode chegar à parede da câmara de combustão, mas queima entre o bico injetor e área da câmara de combustão. Além disso, a concentração do combustível no núcleo do *spray* é relativamente pequena. Nesse caso, a emissão de hidrocarbonetos não queimados é originada, principalmente, nas extremidades do jato do *spray*. Quando a combustão acontece, o aumento da temperatura nessa região é muito pequena e está associada com a baixa taxa nas reações de oxidação. As taxas das reações são reduzidas devido à baixa concentração de moléculas do combustível e a sua difusão na região externa da chama. A relação de hidrocarbonetos não queimados formados nessa região é, relativamente ao combustível injetado, elevada na marcha lenta (Khair, 2006, p. 107).

Quando a carga do motor aumenta, um decaimento na relação A/C gera maior quantidade de combustível depositado nas paredes da câmara e produz alta concentração no núcleo do *spray*. Entretanto, existe oxigênio suficiente na mistura, globalmente possui excesso de ar, de modo que, com o aumento da temperatura, a velocidade das reações de oxidação aumenta e a emissão de hidrocarbonetos é reduzida. O efeito da carga sobre a emissão de hidrocarbonetos é demonstrada graficamente na Figura 12.

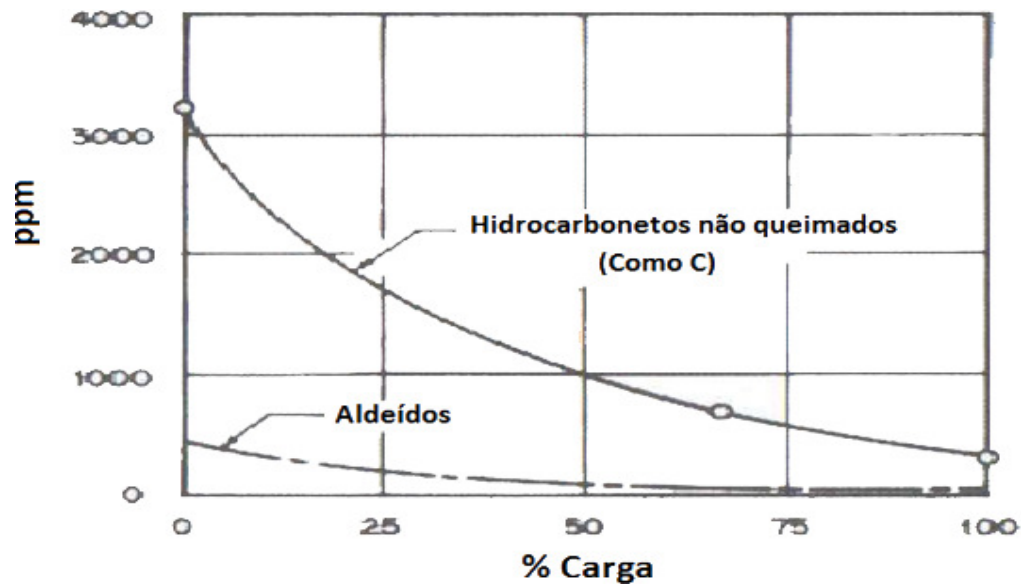


Figura 12. Efeito da carga sobre a emissão de hidrocarbonetos e aldeídos.

Fonte: (Khair, 2006)

Em carga total, bem como em condições de sobrecarga, diminui ainda mais a relação A/C resultando ainda mais moléculas de hidrocarbonetos incompletamente queimados no núcleo do *spray* e proximidades da parede da câmara de combustão. Nesse caso, a contribuição de hidrocarbonetos pela região externa do *spray* de injeção é muito pequena. As reações de oxidação são limitadas devido à falta de oxigênio em regiões localmente ricas da mistura A/C, apesar das altas temperaturas e da misturas ser pobre no geral.

A estrutura molecular dos hidrocarbonetos emitidos varia com a relação A/C. Em baixa carga ou marcha lenta, os hidrocarbonetos emitidos em motores diesel de injeção direta estão diretamente relacionados com as regiões da extremidade do *spray* e consistem principalmente de moléculas similares as do combustível. Em condições de alta carga a maioria dos hidrocarbonetos emitidos originam-se de moléculas de combustível do núcleo do *spray* e presentes na parede da câmara de combustão, onde tem-se temperaturas bastante elevadas e causam decomposição das próprias moléculas do combustível. Pelo fato da relação A/C no núcleo do *spray* e próxima das paredes da câmara de combustão ser relativamente baixa (condição rica), existe grande possibilidade de reações de recombinação ocorrer entre os hidrocarbonetos radiculares e compostos intermediários. Isso resulta em alta concentração de hidrocarbonetos mais pesados. O processo de recombinação dos compostos e radicais também pode resultar em compostos tendo estruturas diferentes daquelas dos compostos do combustível (Khair, 2006, p. 107). Uma representação das regiões do *spray* pode ser vista na Figura 13.

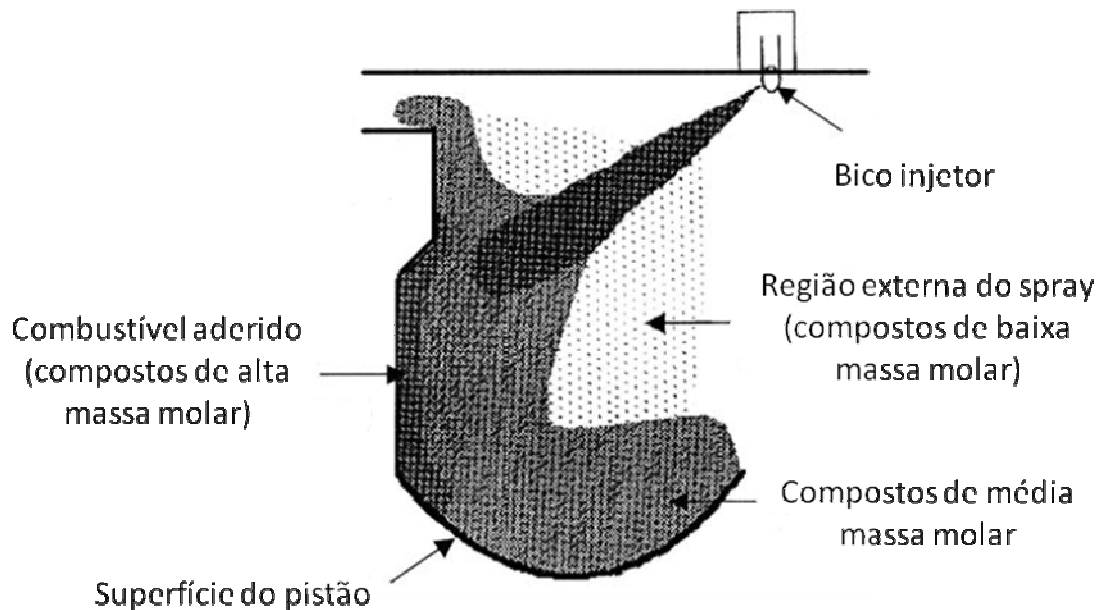


Figura 13. Representação esquemática das regiões do *spray* de injeção.
Fonte: (Roy, 2005)

Atraso de Ignição

A região da extremidade do *spray* tem uma relação de A/C maior que o limite de combustão da região pobre da chama e não terá ignição ou manterá uma chama constante. Essa mistura pode somente oxidar com reações em baixa temperatura e, conseqüentemente, ter-se-ia uma combustão incompleta. Nesta região, combustível não queimado, produtos da decomposição do combustível e produtos de oxidação parcial (aldeídos e outros oxigenados) existirão; alguns desses compostos deixarão o cilindro sem terem sido queimados. A quantidade de hidrocarbonetos incompletamente queimados nessa região extremamente pobre de combustível irá depender da quantidade de combustível injetado durante o atraso de ignição, da velocidade de mistura com o ar durante esse período e da extensão com que as condições que levam à formação da auto-ignição prevaleçam. Uma correlação entre a emissão de hidrocarbonetos incompletamente queimados e a extensão do atraso de ignição pode ser esperada. A Figura 14, obtida de dados coletados em experimentos com motor diesel de injeção direta, mostra a boa correlação entre essas variáveis (Heywood, 1988, p. 623).

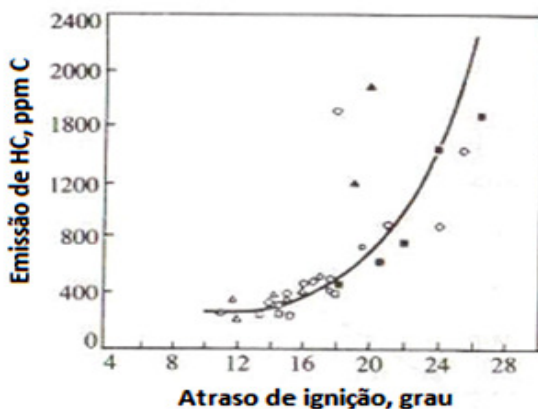


Figura 14. Correlação entre a emissão de hidrocarbonetos com a duração do atraso de ignição para motor diesel com injeção direta.

Fonte: (Heywood, 1988)

Quando o período de atraso de ignição aumenta acima do seu valor mínimo (devido a mudanças nas condições de operação do motor), a emissão de hidrocarbonetos aumenta em elevada quantidade. Assim, a região na extremidade do *spray* de combustível injetado durante o período de atraso de ignição é uma fonte de emissão de hidrocarbonetos (Heywood, 1988, p. 623).

2.2.4.2 – Formação monóxido de carbono

Monóxido de carbono (CO) é um gás tóxico e capaz de matar pessoas pela substituição do oxigênio na hemoglobina. Esse composto é um produto intermediário na combustão de hidrocarbonetos. É formado principalmente pela combustão incompleta, que sofre um aumento pela falta de oxidante, temperatura e tempo de residência. Como um produto intermediário da combustão, a oxidação do CO para CO₂ ocorre através da reação de recombinação entre CO e vários oxidantes. Se essa reação de recombinação é incompleta, devido à falta de oxigênio ou devido à baixa temperatura dos gases, CO irá ser emitido sem ser oxidado (Heywood, 1988, p. 592; Khair, 2006, p. 109).

A combustão de uma mistura rica de combustível usualmente produz alta emissão de CO, mas como a combustão do óleo diesel é pobre globalmente e tem uma abundante quantidade de ar, comparativamente a motores do ciclo Otto, CO a partir da combustão do óleo diesel é baixa.

Durante os vários estágios da combustão do *spray* em motores diesel de injeção direta, condições que promovem alta temperatura de combustão, alta quantidade de oxigênio e alta velocidade de mistura entre ar e combustível são responsáveis pela oxidação de CO a CO₂. Portanto, o principal parâmetro que afeta a baixa formação de CO é a relação A/C.

2.3 – Óleo Diesel

O óleo diesel é uma fonte de energia que tem uma importância vital na matriz energética atual (Xing-Cai *et al.*, 2004). Entre os derivados de petróleo, o óleo diesel continua sendo o principal produto, respondendo por, aproximadamente, 30 % do volume total. Além disso, seu consumo é fundamental para o pleno desenvolvimento das indústrias brasileiras, já que o transporte de mercadorias nesse país é realizado prioritariamente por rodovias (Guerreiro, 2010).

Desta forma, torna-se imprescindível uma discussão sobre temas relacionados à melhoria da qualidade das emissões atmosféricas geradas por esse combustível, tendo em vista a sua importância na matriz energética brasileira.

2.3.1 – Definição Geral

Óleo diesel é composto por centenas de espécies de hidrocarbonetos, incluindo principalmente, parafinas com cadeia aberta, naftalenos, espécies mono e policíclicas aromáticas, a maioria com moléculas variando entre 10 e 22 carbonos, além dos compostos sulfurados. A distribuição das espécies entre estas classes depende fortemente do processo de refino, que é controlado, em parte, pela regulamentação ambiental regional (Pál, Juhász e Stumpf, 1998; Dobbins *et al.*, 2006).

O óleo diesel é utilizado em motores de combustão interna e ignição por compressão (motores do ciclo diesel) empregados nas mais diversas aplicações, tais como: automóveis, furgões, ônibus, caminhões, pequenas embarcações marítimas, máquinas de grande porte, locomotivas, tratores, navios e aplicações estacionárias (máquinas, equipamentos e geradores elétricos, por exemplo). Seguem, na Tabela 1, descrições resumidas das especificações do diesel.

Tabela 1. Propriedades das especificações do diesel.

| PROPRIEDADE | O QUE É ? | O QUE AFETA ? |
|--------------------------------|---|--|
| Densidade | Massa contida em determinado volume | Potência, emissões e economia de combustível |
| Viscosidade | Tempo de escoamento do combustível em capilar padronizado | Atomização, lubrificação do sistema de injeção |
| Destilação | Faixa de temperatura de vaporização à pressão atmosférica | Potência, fumaça, depósitos no motor |
| Número de cetano | Qualidade de ignição | Fumaça, partida a frio, ruído, economia de combustível, emissões |
| Teor de enxofre | Enxofre total presente | Desgaste de cilindros e anéis, depósitos no motor, emissões |
| Resíduo de carbono | Tendência à formação de depósitos de carbono | Depósitos de coque em partes do motor |
| Estabilidade a oxidação | Tendência a formação de borra, goma aderente e escurecimento | Estocagem, filtros, bicos injetores, bomba injetora |
| Cinzas | Conteúdo de material inorgânico (teor elevado indica existência de contaminação) | Acelera entupimento de filtros |
| Ponto de fulgor | Temperatura mais baixa na qual o produto se vaporiza em quantidade suficiente para formar uma mistura inflamável com ar | Segurança, sistema de injeção, tamponamento |
| Corrosividade ao cobre | Potencial de corrosividade do produto face a presença de enxofre e seus derivados | Vida útil dos tanques, linhas e partes internas do motor |
| Ponto de entupimento | Temperatura de início de cristalização de parafinas | Entupimento de filtro, escoamento de combustível |
| Água e sedimentos | Contaminação com água e impurezas | Entupimento de filtro, desgaste de bomba, desgaste de bico injetor, borra no tanque, corrosão, combustão |

2.3.2 - Especificações do Óleo Diesel

As especificações do óleo diesel são determinadas em padrões, como ASTM D975 nos Estados Unidos e EN 590 na União Européia (EU). No Brasil a ANP define padrões de qualidade para o óleo diesel na Resolução 32 de 2007. Os parâmetros mais importantes especificados nos padrões incluem:

- Combustão ;
- Viscosidade ;
- Volatilidade ;
- Lubrificidade ;

- Fluidez;
- Composição.

2.3.3 – Emissão e características do óleo diesel

Historicamente, as especificações do óleo diesel têm mudado continuamente por várias razões, incluindo o preço e qualidade do óleo bruto, tecnologias de refino, demanda relativa de óleo diesel e gasolina e mudanças na tecnologia dos motores. Atualmente, considerações ambientais e a legislação, têm se tornado um fator de grande importância na formulação e propriedade dos combustíveis. O mecanismo de interação entre a qualidade do combustível, tecnologia dos motores e emissões precisam ser relevadas para que se encontre o melhor compromisso nas emissões provenientes dos motores diesel. Um grande número de pesquisas vêm sendo realizadas para investigar a influência das propriedades do combustível sobre as emissões (Khair, 2006, p. 233).

A combustão em motores diesel é um complicado processo físico e químico, começando pela injeção de combustível na câmara de combustão e finalizando com a exaustão dos resíduos da combustão. Dentro da câmara de combustão o combustível sofre atomização, mistura-se com ar e queima em elevadas temperaturas, e pressões na faixa de 40 até 100 atm, ou superiores (Dobbins *et al.*, 2006). A razão para que o processo seja complicado é que a combustão depende de várias condições, como a mistura ar/combustível, pressão de injeção e tempo (ou compasso de injeção com o movimento do pistão, o ponto), entre outros (Içingür e Altıparmak, 2003).

O desempenho de motores diesel, eficiência de combustão e emissões estão relacionados simplesmente ao projeto do motor, parâmetros de funcionamento e propriedades dos combustíveis. Esses parâmetros são importantes para a otimização do desempenho do motor e para redução das emissões (Içingür e Altıparmak, 2003).

Para que se possa atender aos atuais e futuros, cada vez mais restritos padrões de emissão para os modernos motores diesel, uma única solução técnica não será suficiente no longo prazo. Tecnologias complexas, como melhoramento nas estratégias de combustão, sistema de alimentação de ar, sistema de injeção, sistema de tratamento das emissões e qualidade do combustível são necessários. Propriedades físico-químicas do combustível têm uma importante influência nas emissões de motores diesel (Içingür e Altıparmak, 2003; Khair, 2006).

A despeito do grande número de dados experimentais, a influência de várias propriedades do combustível sobre as emissões ainda não está totalmente “esclarecida”. Segue uma lista de propriedades do combustível que estão diretamente ligados às emissões:

- Teor de enxofre;
- Número de Cetano;
- Aromáticos;
- Densidade;
- Volatilidade;
- Oxigenados;
- Aditivos.

A seguir, serão detalhadas essas propriedades do óleo diesel e, principalmente, como afetam as emissões da exaustão dos motores diesel. Essas propriedades podem influenciar as emissões odorantes e dessa forma é necessário saber como influenciam as emissões.

2.3.3.1 - Enxofre

A quantidade total de enxofre nos produtos de petróleo é uma importante variável, já que os compostos de enxofre estão associados com problemas envolvendo armazenamento, processamento, transporte e qualidade final dos produtos. Enxofre também causa sérios problemas na poluição atmosférica. Compostos de enxofre, presentes em derivados de petróleo como gasolina, querosene, óleo diesel e óleos lubrificantes são corrosivos e podem inibir o desempenho dos aditivos no produto final. Além disso, a combustão de combustíveis fósseis é a principal fonte antropogênica de compostos de enxofre na atmosfera. A oxidação dos compostos contendo enxofre, durante a queima em motores, gera uma grande quantidade de SO_x na atmosfera, causando sérios problemas de poluição, incluindo intoxicação humana e chuva ácida (Liang *et al.*, 2006; Matsumoto *et al.*, 2006).

O nível permitido de enxofre em combustíveis de veículos tem diminuído drasticamente por regulamentação governamental para reduzir a poluição atmosférica. Dessa forma, existe uma demanda ao redor do mundo para reduzir o teor de enxofre em combustíveis, particularmente óleo diesel e gasolina, e assim, reduzir a poluição ambiental em grandes centros urbanos. Hoje, a regulamentação governamental brasileira demanda que a quantidade total de compostos

de enxofre em derivados de petróleo caia para um mínimo aceitável, que pode ser menor que 50 ppm no óleo diesel (Santelli *et al.*, 2008).

O teor de enxofre é um importante parâmetro entre as propriedades do óleo diesel e um fator de controle chave no padrão do combustível (Tan, Hu e Lou, 2009). Vários estudos indicam que enxofre no óleo diesel afeta diretamente a emissão de material particulado nas suas emissões (Liang *et al.*, 2006; Tan, Hu e Lou, 2009). Experimentos confirmam a significativa influência do teor de enxofre no óleo diesel sobre a emissão de material particulado. Comparativamente a um óleo diesel de referência (206 ppm de enxofre), óleo diesel com baixo teor de enxofre produz uma baixa quantidade de material particulado. A emissão de material particulado em motores alimentados com óleo diesel contendo 350 ppm de enxofre é 20 % menor que a emissão em motores alimentados com óleo diesel contendo 2000 ppm de enxofre. O enxofre no óleo diesel também influencia diretamente a distribuição de tamanho da partícula do material particulado. A concentração de núcleos de precipitação aumenta com o aumento do teor de enxofre. Assim, em óleo diesel contendo maior teor de enxofre, as emissões de material particulado terão uma distribuição de tamanho de partícula também maior (Tan, Hu e Lou, 2009).

Óleo diesel contém uma quantidade de enxofre quimicamente ligado. O teor de enxofre depende da qualidade do petróleo e dos componentes usados na mistura do combustível. As refinarias podem reduzir o teor de enxofre no óleo diesel por tratamento com hidrogênio.

O enxofre aumenta as propriedades de lubrificidade do diesel. Portanto, combustíveis que apresentam baixo teor de enxofre geralmente requerem aditivos lubrificantes para evitar potenciais danos ao sistema de injeção.

O enxofre tem um número significativo de efeitos negativos quando presente no diesel, podendo afetar especialmente as emissões, tais como:

- Emissão de dióxido de enxofre: A maior parte do enxofre é convertida em dióxido de enxofre (SO₂), uma substância que tem um impacto ambiental negativo.

- Emissão de partículas de sulfato: Uma fração do enxofre é oxidada à trióxido de enxofre. O SO₃ reage com água, formando ácido sulfúrico, e contribui para a emissão de material particulado total.

2.3.3.2 - Número de Cetano

A qualidade de ignição de um combustível é definida pelo seu número de cetano (NC) (Heywood, 1988, p. 541); quanto maior o número, mais fácil é a ignição. Cetano (n-hexadecano, n-C₁₆H₃₄), que tem uma qualidade de ignição muito boa, é atribuído número de cetano 100. Outro hidrocarboneto usado como combustível de referência é o heptametil nonano que é atribuído um número de cetano igual a 15. O número de cetano do combustível é determinado pela comparação da sua qualidade de ignição com a do combustível de referência em um motor padrão de testes. Quando o combustível tem a mesma qualidade de ignição de uma mistura dos dois combustíveis de referência, cetano e heptametil nonano, o número de cetano é determinado pela seguinte equação:

$$\text{Número de Cetano} = \% \text{ n-cetano} + 0.15 (\% \text{ heptametil nonano})$$

O número mínimo de cetano do óleo diesel é 40 nos Estados Unidos e 45 no Japão e na Alemanha. No Brasil o óleo diesel de uso rodoviário com 50 ppm de enxofre (S50) tem número de cetano mínimo de 46. É desejado um número de cetano próximo a 50 para uma ótima operação em motores modernos (operação sem ruído, baixo material particulado). Uma alta proporção de parafinas aumenta o número de cetano do combustível. Uma alta proporção de aromáticos reduz a qualidade da ignição e diminui o número de cetano.

Várias pesquisas relatam como o NC afeta as emissões na exaustão. A quantidade de hidrocarbonetos no óleo diesel afeta o processo de combustão. O NC do combustível é aumentado por hidrocarbonetos parafínicos. O atraso de ignição para a combustão é reduzido pelo aumento do NC e isso gera uma oportunidade para o motor funcionar de forma estável. O NC também afeta a eficiência de combustão e assegura uma fácil partida do motor. Portanto, se o valor de NC é essencialmente maior que o normal, o tempo de espera para a ignição do *spray* de combustível que é injetado dentro da câmara de combustão será menor. Como resultado da inesperada condição, o desempenho do motor será reduzido e a quantidade material particulado irá, provavelmente, aumentar. No caso de baixo valor de NC, pode ser difícil iniciar o motor e faz com que o motor opere com ruídos (Içingür e Altıparmak, 2003).

2.3.3.3 – Aromáticos

A relação entre a composição de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) no combustível utilizado em motores do ciclo diesel e a emissão de particulados tem sido vastamente discutida na literatura. A quantidade total de HPA no óleo diesel representa entre 1 a 3 % da quantidade total, em massa, de hidrocarbonetos (Dobbins *et al.*, 2006).

Para o entendimento completo do processo que leva ao aumento ou diminuição da presença de HPA nas emissões de exaustão, a caracterização destes nas emissões de pequenos, médios e grandes motores do ciclo diesel é fundamental. Como resultado desses estudos, atualmente é bem estabelecido que as emissões dependem de: (i) as condições mecânicas do veículo; (ii) tipo de combustível; (iii) tipo de lubrificante; (iv) condições de direção e (v) presença ou não de conversor catalítico. Além disso, é bem estabelecido que as fontes de HPA, na exaustão de motores diesel, estão relacionadas com combustão incompleta, óleo lubrificante e pirosíntese na câmara de combustão (Tavares *et al.*, 2004; Lim *et al.*, 2005). Em particular, vários artigos sugerem que a principal fonte de HPA nas emissões veiculares é a combustão incompleta do óleo diesel e vários outros sugerem que a redução dos HPA pode ser alcançada focando na alteração da formulação do combustível. Entretanto, existe uma quantidade limitada de informação sobre a influência do teor de enxofre sobre a emissão de HPA (Lim *et al.*, 2005).

Estudos mostram que o consumo do combustível e a quantidade de hidrocarbonetos totais não são afetadas pela quantidade de aromáticos no diesel. Entretanto, a concentração de NOx e a densidade de material particulado aumentam quando o combustível contém aromáticos. Combustível contendo compostos com anel aromático tendem a produzir altas temperaturas na câmara de combustão e com isso, facilitar a formação de NOx em regiões de altas temperaturas. Quando o combustível contém aromáticos, pirólise⁵ é requerida e, conseqüentemente, material particulado é formado através da oxidação incompleta, devido a direta polimerização, a partir dos aromáticos (Kidoguchi *et al.*, 2000).

⁵ Em linha gerais é a quebra de ligação química por elevados aquecimentos.

2.3.3.4 – Densidade

Densidade indica a quantidade de massa por unidade de volume do combustível que é injetada no motor. Como a bomba injetora alimenta o motor com volumes constantes para cada condição de operação, variando-se a densidade, varia-se a massa de combustível injetada. Valores elevados causam um enriquecimento da mistura ar/combustível, provocando o aumento das emissões de particulados, monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos. Por outro lado, a variação para valores muito baixos, acarreta perda de potência e problemas de dirigibilidade. Portanto, é importante controlar a especificação da faixa de densidade do óleo diesel de modo a não causar variações no funcionamento dos motores (Khair, 2006, p.236).

2.3.3.5 - Volatilidade

As frações mais leves do óleo diesel, isto é, de menores temperaturas de ebulição, devem ser controladas por questões de segurança no manuseio, transporte e armazenagem, devido aos riscos de inflamabilidade. As frações mais pesadas, de vaporização mais difícil, devem ser controladas, pela necessidade de se vaporizar totalmente o óleo diesel quando ele é injetado na câmara de combustão. A vaporização completa do óleo diesel possibilita a redução das emissões de particulados, óxidos de nitrogênio (NO e NO₂), monóxido de carbono e combustível não queimado.

A característica de volatilidade do óleo diesel é expressa em termos da temperatura em que sucessivas porções de uma amostra do combustível são destiladas utilizando-se aquecimento controlado e aparatos padronizados. A destilação ou a faixa de ponto de ebulição do óleo diesel depende da composição química e, portanto, influencia outras propriedades como a viscosidade, ponto de fulgor, temperatura de auto-ignição, número de cetano e densidade.

Uma amostra de combustível líquido é colocada em um destilador e aquecida. O vapor, que se forma com o aumento da temperatura, é condensado e coletado em um cilindro graduado para que se determine a porcentagem em relação ao volume líquido (Khair, 2006, p. 236). As informações que são coletadas durante a destilação incluem:

- Ponto de Ebulição inicial;

- Ponto Final ou Ponto Final de Ebulição;
- Porcentagem recuperada do condensado;
- Porcentagem não volátil residual.

As propriedades físicas do combustível, como viscosidade, volatilidade e ponto de fulgor também afetam o processo de combustão. A alta viscosidade afeta a atomização e a vaporização do combustível. Já a elevada volatilidade promove uma boa mistura do combustível com o ar (Içingür e Altıparmak, 2003).

2.3.3.6 – Oxigenados

A adição de compostos contendo oxigênio ao óleo diesel é similar a adição de ésteres presentes no biodiesel. Dessa forma, inúmeros estudos indicam resultados similares no comportamento nas emissões, entretanto esse comportamento é largamente discutido atualmente. Grande parte dos estudos indicam que existe um aumento na quantidade de NOx quando o motor é alimentado com combustível contendo maior quantidade de ésteres, quando comparado com o óleo diesel puro, devido ao aumento de temperatura na câmara de combustão. A maioria dos autores indica que o aumento do teor de oxigênio, como, por exemplo, pela adição de biodiesel ao diesel, causa uma diminuição das emissões de hidrocarbonetos (HC), monóxido de carbono (CO) e densidade de material particulado. Essas reduções são atribuídas justamente a presença de oxigênio no biodiesel, cerca de 11 %, comparativamente ao óleo diesel puro (Sendzikiene, Makareviciene e Janulis, 2006).

2.3.3.7 – Aditivos

O aumento da qualidade do óleo diesel pela adição de aditivos, que é uma prática comum na gasolina há muitos anos, tem se tornado popular. Muitos pacotes de aditivos têm sido usados, incorporando alguns dos seguintes aditivos:

- Facilitadores da ignição, aumentam o número de cetano e facilitam o processo de combustão;
- Antioxidantes e estabilizadores previnem reações, em alta temperatura, de formação de goma e sedimento;
- Detergentes previnem o entupimento da injeção;

- Inibidores de corrosão previnem a corrosão de partes metálicas, evitando que água entre no sistema do combustível;
- Aditivos lubrificantes que se tornaram mais comuns, especialmente devido à produção de combustíveis com baixos teores de enxofre.

Recentes preocupações com os impactos ambientais causados por motores diesel têm levado diversos países a legislar sobre o nível de emissões dos veículos diesel e a qualidade desses combustíveis. Essas reduções nas emissões causam mudanças no projeto do motor, como aumento na pressão de injeção e controle do combustível injetado. Mudanças na configuração requerem um aumento da lubrificidade do diesel, evitando excessivo desgaste do sistema de injeção (Arkoudeas, Zannikos e Lois, 2008).

O interesse na lubrificidade do óleo diesel teve início na década de 90. Nessa década, iniciou-se a comercialização, na Suécia, de óleo diesel com uma quantidade baixíssima de enxofre ($\square 20$ ppm). Nesta mesma época também, não por coincidência, iniciou-se uma série de problemas de dirigibilidade e falha em bombas. Em vários casos, esses problemas aconteceram em veículos após 3000-10000 km de uso. Desde então, consideráveis esforços vem sendo realizados para investigar a lubrificidade do óleo diesel que possui baixo teor de enxofre (Arkoudeas, Zannikos e Lois, 2008).

Bombas de injeção de motores diesel são lubrificadas principalmente pelo combustível. Tradicionalmente, a viscosidade do combustível é usada como um indicador da capacidade do óleo diesel na proteção de danos. Uma complexa mistura de compostos polares, encontrados no diesel, são os responsáveis pela propriedade de lubrificação do mesmo. O processo de hidrotreamento do óleo diesel reduz o teor de enxofre, mas também retira vários compostos que são lubrificantes naturais. Outros processos de refinamento também influenciam a concentração de agentes lubrificantes na mistura final do diesel. Aditivos lubrificantes têm sido desenvolvidos para compensar a diminuição dos lubrificantes naturais existentes no óleo diesel com baixo teor de enxofre. Uma dose moderada do aditivo apropriado é benéfica em muitos casos, mas se a quantidade é alta demais, muitos aditivos podem causar depósitos no injetor de combustível, problema de separação de água e obstruções nos filtros de combustível. Esses problemas não são ainda identificados nos testes padrões de

combustíveis, o que resulta em um campo “aberto” para novas pesquisas (Arkoudeas, Zannikos e Lois, 2008).

2.4 – Aditivos oxigenados e parafínicos

Motores diesel de injeção direta estão entre os melhores motores automotivos devido a sua superior economia relativamente aos motores de ignição por centelha ou injeção indireta. Além disso, o aumento do preço do diesel, normas rigorosas de emissões e o previsível término das reservas de petróleo, impulsionam pesquisas de tecnologias para reduzir as emissões. Entre os vários desenvolvimentos para reduzir as emissões, a aplicação de aditivos oxigenados ao óleo diesel é uma medida efetiva para a redução de poluentes (Chen *et al.*, 2008).

Motores diesel são largamente utilizados no mar e em terra como motores de veículos de transporte devido ao seu mecanismo simples, excelente desempenho, simples manutenção, baixo custo do diesel, economia de consumo, resistência à quebra, alta taxa de compressão, alta relação entre potência e peso, alta densidade do combustível, alta eficiência térmica e durabilidade. Os motores diesel são os mais eficientes motores de combustão da história da humanidade. Entretanto, motores diesel são considerados a maior fonte de poluição em portos e áreas urbanas por causa da suas emissões de fumaça preta, hidrocarbonetos (HC), NO_x, material particulado (MP), CO, CO₂ e SO_x. O odor desagradável e o barulho desses motores podem prejudicar a saúde humana e o meio ambiente; contribuir para destruição da camada de ozônio; aumento do efeito estufa e produção de chuvas ácidas. Devido ao fato dos motores diesel serem os equipamentos mais comuns para a produção de energia em navios, a poluição causada por eles não pode ser negligenciada (Lin e Huang, 2003).

A primeira razão que determina que a emissão de NO_x seja maior nos motores diesel, comparativamente aos motores à gasolina, é a diferença no processo de combustão dentro dos cilindros. A maior temperatura no ponto de ignição e a maior relação compressão (16:1 – 20:1) nos motores diesel produzem altas temperaturas nos gases dentro da câmara de combustão e na superfície do cilindro, gerando maior quantidade de NO_x.

A quantidade de material particulado depende da qualidade do óleo combustível e da eficiência de queima dentro da câmara de combustão. O material particulado é gerado a partir da combustão incompleta de hidrocarbonetos quando o combustível é injetado dentro do cilindro e a mistura com o ar circundante não é completa. Material

particulado é geralmente composto por três componentes: (1) Partículas sólidas de carbono, produzidas no processo de queima; (2) Fração orgânica solúvel (FOS), produzida a partir da adsorção ou condensação de hidrocarbonetos com alta massa molecular sobre a superfície de partículas de carbono. A maior parte de FOS vem da combustão incompleta do lubrificante (aproximadamente 40 % do total) e do óleo diesel (aproximadamente 25 % do total); (3) Sulfetos, aditivos para o combustível e outros compostos. Um controle adequado do processo de combustão pode reduzir eficientemente a emissão de partículas de carbono e FOS, levando a uma diminuição na exaustão de material particulado. No caso e óxidos de enxofre, a reação entre enxofre presente no óleo e oxigênio gera SO_2 gasoso e poucas partículas de sulfeto. O controle de enxofre no combustível é uma medida para reduzir a formação de óxidos de enxofre (Lin e Huang, 2003).

Existe uma grande urgência em encontrar alternativas para aumentar a economia de motores dos veículos e atender aos padrões, cada vez mais severos, de emissão. Os motores diesel tem uma grande vantagem com relação à economia de combustível, baixa emissão de hidrocarbonetos e CO. Entretanto, motores diesel emitem uma elevada quantidade de MP e NO_x e dificilmente se reduz ambos simultaneamente. Os métodos para redução de MP e NO_x incluem alta pressão de injeção, turbocompressão, tratamento após a exaustão, etc. Aditivos para o combustível são investigados e são uma atrativa solução. Adicionar compostos oxigenados pode reduzir substancialmente a emissão de MP sem efeitos significativos sobre NO_x . Os oxigenados substituem o óleo diesel total ou parcialmente (Yanfeng *et al.*, 2007).

A idéia do uso de combustíveis oxigenados em substituição ao óleo diesel convencional com a justificativa de reduzir as emissões tem sido estudada nos últimos anos. Aditivos oxigenados, adicionados ao diesel, têm chamado a atenção pela sua capacidade de reduzir drasticamente as emissões de material particulado sem causar sérias diferenças nas emissões de NO_x , hidrocarbonetos incompletamente queimados e monóxido de carbono. Uma grande variedade de oxigenados na forma de éteres, ésteres, alcoóis, entre outros, tem sido adicionada ao diesel. Esses aditivos podem modificar tanto a concentração de oxigênio quanto o número de cetano no combustível. Vários experimentos têm sido realizados para investigar a influência da concentração oxigênio, número de cetano, tipo de aditivos e outros parâmetros, sobre as emissões e desempenho de motores diesel. Uma conclusão comum é que o aumento da concentração de oxigênio diminui

a emissão de material particulado, especialmente em alta carga. Nesta condição de operação, uma grande quantidade de combustível é injetada na câmara de combustão e uma mistura rica é formada no núcleo do *spray* de injeção. Combustíveis com grande quantidade de oxigênio podem introduzir mais oxigênio como um oxidante na região rica da câmara de combustão. Átomos de oxigênio consomem percussores para formação de fumaça pela formação de radicais hidroxilas, reduzindo assim a emissão de fumaça (Yao *et al.*, 2010).

O uso de compostos oxigenados em combustível diesel, para ajustar sua composição, é considerado uma das possibilidades de melhorar as características das emissões provenientes do motor diesel (Lin e Huang, 2003). Abaixo é descrita a influência de alguns aditivos sobre a qualidade de emissão e parâmetros do motor. São aditivos com estruturas químicas parecidas, ou não, como os utilizados nesse trabalho. Entretanto, as condições operacionais (tipo de motor, rotação, potência, tratamento ou não após a combustão, etc) são as mais variadas e interferem diretamente nos resultados. A maioria dos trabalhos não considera o efeito dos odores na exaustão e os poucos que o fazem não utilizam a olfatométrica dinâmica.

2.4.1 – Etileno Glicol Monoacetato

Após a avaliação sistemática de vários potenciais agentes oxigenados pelas suas propriedades físicas, características químicas, estabilidade, disponibilidade, toxicidade, custo e possibilidade de diminuir a poluição atmosférica, Etileno Glicol Monoacetato (EGM), ou chamado também 1,2-etanoldiol monoacetato, é considerado um promissor candidato. Sua fórmula molecular é $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OOCCH}_3$, ou $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3$, com peso molecular de $104,11 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. A densidade, ponto de fulgor e ponto de ebulição do monoacetato etileno glicol são, respectivamente, $1,108 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$, $101 \text{ }^\circ\text{C}$ e $181 \text{ }^\circ\text{C}$. Esse agente químico pode ser produzido pelo aquecimento do etileno glicol com ácido acético (glacial) ou anidrido acético.

O EGM é geralmente usado como solvente para nitrocelulose, acetato de celulose e cânfora. A adição de EGM ao óleo diesel pode melhorar a reação de oxidação, em particular no ambiente de alta pressão encontrado no cilindro dos motores diesel. Isso ocorre primariamente por causa da alta quantidade de oxigênio, 46,1 % em massa. Isso pode resultar em uma significativa redução na emissão de material particulado, gases tóxicos e fumaça preta. Além disso, etileno glicol monoacetato possui uma composição simples, isento de

compostos contendo enxofre, sódio, potássio, etc. Isso evita a formação de óxidos de enxofre ou compostos metálicos tóxicos que produzem gases poluentes irritantes durante o processo de combustão. Etileno Glicol Monoacetato (EGM) exibe uma “dupla” polaridade. As propriedades do radical OH dessa molécula gera afinidade com compostos mais polares, tornando o composto solúvel em água e etanol. Entretanto, o composto também tem um radical CH₃ que é pouco polar, tornando esse composto solúvel em solventes apolares, como o benzeno. O C₄H₈O₃ é um combustível com baixo potencial de toxicidade, quase inodoro e pode ser utilizado como aditivo ao óleo diesel sem alterar o desenho do motor diesel (Lin e Huang, 2003).

Os resultados de Lin e Huang (2003) demonstram um aumento no consumo de formulações 5 % e 10 % de EGM e baixa emissão de CO₂ para diferentes rotações. Em rotações elevadas os valores de NO_x foram menores para formulações contendo EGM com 10 %. As emissões de CO, entretanto, não demonstraram significativas alterações com a adição de EGM. Esses autores avaliam também a umidade relativa no ar de admissão. Quanto maior a umidade relativa do ar de admissão maior a emissão de CO (Lin e Huang, 2003).

2.4.2 – Etanol

Os alcoóis têm sido muitos estudados nos últimos anos como combustíveis alternativos ou aditivos oxigenados, especialmente metanol e etanol. O etanol pode ser produzido a partir de diversas culturas, como milho, cana de açúcar, e outras biomassas. Pesquisas continuam sendo desenvolvidas para melhorar a eficiência de produção e reduzir os custos para produção do etanol a partir de matérias-primas alternativas. Pelo fato do CO₂ ser um gás que contribui para o aumento do efeito estufa, o CO₂ produzido na combustão de biocombustíveis pode ser refixado pelo crescimento da cultura na nova safra, não tendo uma contribuição líquida para o aquecimento global. Além disso, a aplicação de biocombustíveis em motores do ciclo diesel pode reduzir a poluição ambiental, fortalecer a agricultura, criar empregos e reduzir a dependência do óleo diesel (Chen *et al.*, 2008; Yao *et al.*, 2010).

Por outro lado, por apresentar oxigênio em sua composição, o óleo diesel aditivado com compostos contendo oxigênio produzem emissões com redução de material particulado (MP). Existe muito pouca emissão de MP em óleo diesel contendo mais que 30 % de oxigênio. Os resultados de trabalhos citados por Chen *et al.* (2008) mostraram uma consistente redução na emissão de MP de 20-27 % e 30-41 % para 10 %

e 15 % de etanol, respectivamente. Redução de NO_x varia de zero até 4-5 %. Entretanto, embora pesquisas demonstrem que o etanol no óleo diesel pode reduzir as emissões de MP, não existem conclusões claras a respeito das emissões de compostos gasosos, que dependem das condições de operação dos motores (Chen *et al.*, 2008).

2.4.3 – n-Butanol

As propriedades físico-químicas do metanol, etanol e n-butanol são relativamente semelhantes. A fórmula molecular do n-butanol é CH₃(CH₂)₃OH e porcentagem de oxigênio na sua estrutura é de 21,6 %, em massa. O poder calorífico inferior dos alcoóis aumenta com o número de carbonos na estrutura, embora seja baixo comparativamente aos hidrocarbonetos. Portanto, do metanol para o n-butanol o poder calorífico inferior aumenta. A volatilidade e a temperatura de auto-ignição diminuem com o aumento do número de carbonos, facilitando a ignição mesmo em condições de baixa carga.

As estruturas das moléculas dos alcoóis são compostas pela cadeia carbônica e pelo radical hidroxila. Os alcoóis apresentarão maior facilidade em se diluir no diesel à medida que a cadeia carbônica aumenta. Portanto, n-butanol apresenta boa solubilidade no óleo diesel sem necessitar de co-solventes. Essas propriedades indicam que o n-butanol tem potencial para superar os inconvenientes trazidos por alcoóis de pequena cadeia carbônica. Todas essas características fazem do n-butanol uma boa opção como aditivo (Yao *et al.*, 2010).

O trabalho de Chen *et al.* (2010) utiliza injeção múltipla, injeção simples, variações no ângulo de injeção e recirculação dos gases do escapamento (EGR). Percebe-se claramente que os resultados demonstram diminuição na emissão de fuligem para todos os experimentos. O consumo específico não demonstrou significativas diferenças para o combustível contendo n-butanol. A emissão de CO para injeção simples apresentou poucas diferenças entre os combustíveis contendo 5, 10 e 15 % de n-butanol. Entretanto, com injeção múltipla, a emissão de CO para o combustível contendo 15 % de n-butanol foi consideravelmente menor que aquela do óleo diesel puro (Yao *et al.*, 2010).

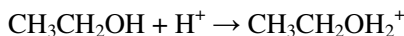
2.4.4 – Acetato de 2-metoxietila

O Acetato de 2-metoxietila (MEA) é um éster com grande porcentagem de oxigênio na estrutura (CH₃COOCH₂CH₂OCH₃), 41 %

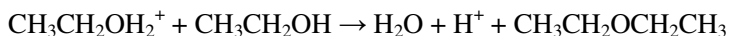
em massa. Possui baixo poder calorífico inferior comparativamente a outros aditivos oxigenados, como dimetil éter (DME), dimetil carbonato (DMC) e dimetoxi metano (DMM). Yanfeng *et al.* (2007) estudaram os efeitos da adição desse composto ao óleo diesel em proporções de 10, 15 e 20 %, v/v, em motor monocilíndrico, sub-quadrado, com injeção direta. Os resultados demonstram uma grande perda de potência em rotações elevadas (2300 rpm). Pouca variação na emissão de NOx foi registrada por esses autores. As emissões de CO e hidrocarbonetos totais (HC) apresentaram considerável diminuição para composições de 15 e 20 %. Entretanto, os autores não especificam se as reduções foram calculadas utilizando apenas proporção de emissão dos poluentes ou fatores de emissão. Para um aditivo que apresenta redução significativa de potência do motor, o cálculo utilizando fator de emissão é recomendado (Yanfeng *et al.*, 2007).

2.4.5 – Dietil éter

Dietil éter (DEE) é um éter simples de cadeia relativamente pequena. Apresenta baixa viscosidade (0,316 cS) e baixo ponto de ebulição (34 °C). Possui 21,6 % de oxigênio em sua estrutura. Comparativamente ao etanol, possui um poder calorífico inferior maior que o etanol (36840 kJ/kg para DEE e 26800 kJ/kg para etanol). Pode ser sintetizado em laboratório pela acidificação de etanol com ácido forte, tipicamente H₂SO₄. O ácido dissociado produz H⁺ livres. O H⁺ livre protona o oxigênio eletronegativo do etanol, produzindo uma molécula com carga positiva, conforme equação abaixo:



Um oxigênio nucleofílico de um etanol não protonado desloca uma molécula de água a partir de uma molécula de etanol protonada (eletrofílica), produzindo água, um próton do ácido (catalisador da reação e por isso regenerado ao final) e dietil éter.



Qi *et al.* (2011) estudaram o efeito da adição de etanol e dietil éter a misturas de biodiesel e óleo diesel. Três formulações foram estudadas 30 % de biodiesel em óleo diesel (B30), 5 % de dietil éter, 25 % de biodiesel e 70 % de óleo diesel (BE-1) e 5 % etanol, 25 % biodiesel e 70 % de óleo diesel (BE-2). O atraso de ignição aumentou

quando se utilizou as formulações contendo etanol e DEE, sobre baixa carga. As emissões de CO foram consideravelmente menores utilizando etanol e DEE, para diferentes condições de pressão média efetiva. Já as emissões de HC foram menores para as formulações B30 e BE-2 que àquelas de BE-1.

2.4.6 – n-Heptano

O n-heptano é um hidrocarboneto contendo 7 carbonos e cadeia linear. Possui elevado poder calorífico inferior (44,6 MJ/kg), não possui oxigênio na estrutura e tem elevada volatilidade comparativamente ao diesel. Roy (2005) relata uma elevação na emissão de HCHO e HC para mistura contendo 50 e 100 % de n-heptano no diesel. Os experimentos foram conduzidos variando-se o ângulo de injeção. A intensidade odorante também é maior para formulações contendo n-heptano. Esse mesmo autor também testou a eficiência de n-decano como aditivo e relata melhores resultados relacionados à emissão do que àqueles encontrados para n-heptano (Roy, 2005). Esse resultado indica que há uma relação entre o tamanho da cadeia das parafinas e a eficiência na qualidade da combustão em motores diesel. Quanto maior a parafina, respeitando um provável limite superior, melhor a qualidade da combustão.

2.4.7 – Parafinas

Parafina é a denominação genérica de hidrocarbonetos alifáticos saturados com fórmula geral C_nH_{2n+2} . Recentemente, Lin *et al.*(2009) e Yuan *et al.*(2009) utilizaram com sucesso formulações de parafina e biodiesel para reduzir as emissões de carbonilados. Ambos os trabalhos estudaram as diferenças nas emissões de carbonilados e inorgânicos quando utilizaram 100 % de óleo diesel Premium (D100), 80 % de óleo diesel Premium e 20 % biodiesel (P20), 80 % de parafina e 20 de biodiesel (PF80P20) e 95 % de parafina e 5 % de biodiesel (PF95P05). No trabalho de Lin *et al.*(2009) condições de baixa carga foram estudadas (24,5 % da carga máxima) e apresentam redução de 30,2 % nas emissões de carbonilados totais para a formulação PF95P05 em relação ao D100. Para a formulação PF80P20 essa redução foi de 24,2 %. As reduções de NOx foram, respectivamente, 24,3 % e 12,2 %. Já as reduções nas emissões de CO foram de 34,0 % para ambas as formulações.

Yuan et al. (2009) estudou um sistema de operação transiente do motor. As reduções nas emissões dos carbonilados foram de 30,3 %, para a PF95P05 e 23,6 % para o PF80P20, relativamente ao óleo diesel Premium (D100). Uma questão interessante, verificada não apenas para esse trabalho, mas também para o de Lin *et al.*(2009), é que as formulações de óleo diesel e biodiesel apresentaram um aumento na emissão dos carbonilados. Portanto, as parafinas se mostraram eficientes na redução de carbonilados. Nenhum dos dois trabalhos analisou as características odorantes das emissões da exaustão.

2.5 - Emissões de motores diesel

2.5.1 – Impactos Ambientais

A combustão dos derivados de petróleo, decorrente de sua utilização como fonte de energia, gera uma série de emissões atmosféricas que alteram, de forma substancial, a qualidade da atmosfera. Emissões excessivas de poluentes atmosféricos geram não só problemas de saúde, mas também uma série de impactos associados aos materiais e ao meio ambiente, odor desagradável, destacando a sua contribuição na formação de chuvas ácidas, ou incremento do efeito estufa, gerando por consequência aquecimento global (Ipcc, 2001; 2007).

Devido às alterações na composição atmosférica global, estima-se que a temperatura média da terra aumente entre 1,4 e 5,8 graus no período de 1990 e 2100 (Ipcc, 2007). Prevê-se que este aumento na temperatura média da terra gerará uma série de mudanças nos eventos climáticos. Entre essas mudanças estão, por exemplo, a maior temperatura máxima e dias mais quentes, maior intensidade de precipitação e aumento no nível dos oceanos.

Agregando às questões relacionadas ao aquecimento global, as emissões da combustão de derivados de petróleo, como o diesel, contém centenas de compostos orgânicos e inorgânicos. Para o caso do diesel, esses compostos estão particionados entre a fase gasosa e o material particulado. Ambas as fases contém moléculas carcinogênicas, como compostos carbonilados (aldeídos e cetonas), hidrocarbonetos monoaromáticos (HMA) (benzeno), HPA e nitro-HPA (Turrio-Baldassarri *et al.*, 2004; Corrêa e Arbilla, 2006).

Para maior proteção ao meio ambiente e à saúde humana, um rigoroso padrão de emissão é desejado em todas as partes do planeta. A busca por novos métodos de redução de emissões prejudiciais e um

aumento na economia de combustível torna-se cada vez mais urgente. A vantagem dos motores diesel, comparativamente aos motores à gasolina, é a eficiência no aproveitamento energético daqueles (Ren *et al.*, 2008).

Motores do ciclo diesel são largamente utilizados em maquinários, veículos automotores e outros meios de transporte devido a sua excelente dirigibilidade e eficiência térmica. Ao mesmo tempo, são os maiores contribuidores da emissão de vários poluentes, como monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrogênio (NOx), material particulado (MP) e outros componentes prejudiciais (Xing-Cai *et al.*, 2004; Matti Maricq, 2007; Ren *et al.*, 2008)

O tema da redução do consumo de óleo no setor de transporte e as emissões de gases do efeito estufa tem sido discutido há tempos, sendo intensificado atualmente. Hoje, uma freqüente opção é o uso de conjuntos alternativos de veículo/combustível com inovações tecnológicas, que podem aliviar a dependência do petróleo em um dos dois caminhos: (1) pela utilização de veículos alimentados com outras fontes de energia – como carros flex; veículos alimentados com biomassa; carros elétricos; veículos alimentados por eletricidade provenientes de várias fontes; e os carros movidos a hidrogênio produzido por fontes alternativas ao petróleo; (2) pelo aumento da eficiência na operação do veículo, que é o caso do veículo elétrico híbrido (Huo, Wu e Wang, 2009).

Muitas dessas tecnologias podem ter emissão zero. Entretanto, por causa da complexidade envolvida no processo de produção e uso desses combustíveis, uma avaliação precisa dessas energias e seus impactos ambientais, de todo o ciclo de vida, comparativamente aos combustíveis convencionais são definitivamente necessários para a tomada de decisões estratégicas (Huo, Wu e Wang, 2009).

Recentemente, numerosos estudos de ciclo de vida para combustíveis vêm sendo realizados, os quais podem responder várias questões relacionadas ao sistema veículo/combustível. Muitos estudos fornecem a quantidade total de poluentes em todo o ciclo de vida do combustível. Portanto, a quantidade total da emissão produzida na queima de combustíveis não é suficiente para avaliar as vantagens do sistema veículo/combustível, já que mecanismo de impactos dos poluentes sobre o meio ambiente e a saúde humana são complicados. Por exemplo, a contribuição relativa dos compostos orgânicos voláteis (COV) para a formação do ozônio pode variar de um composto para outro como resultado das diferentes reatividades e estruturas (Huo, Wu e Wang, 2009).

Hidrocarbonetos emitidos por motores diesel formam uma mistura complexa de compostos, emitidos a partir da combustão incompleta do combustível, particionados entre a fase gasosa e líquida. Ambas as fases apresentam compostos potencialmente perigosos para o meio ambiente e saúde humana. A fase líquida, também chamada de fração semi-volátil, é muito difícil de ser analisada, mas, ao mesmo tempo, fornece uma importante informação sobre a natureza das emissões da exaustão (Ballesteros *et al.*, 2008).

Prioritariamente, pesquisas têm sido realizadas sobre as emissões da combustão de poluentes já regulamentados, como monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio, material particulado e hidrocarbonetos totais. Entretanto, um número limitado inclui pesquisas relacionadas às emissões não regulamentadas, como formaldeídos, acetaldeído, 1,3-butadieno, benzeno, tolueno e xilenos (BTX) (Di, Cheung e Huang, 2009). Contudo, informações limitadas estão disponíveis a respeito de compostos não regulamentados (Turrio-Baldassarri *et al.*, 2004; Corrêa e Arbilla, 2006).

Emissões não regulamentadas compreendem uma vasta gama de compostos e características, tanto dos gases de exaustão, como do material particulado emitido, o que inclui: hidrocarbonetos sem metano, hidrocarbonetos poliaromáticos (HPA), material particulado (MP), fração solúvel do material particulado, fração volátil do material particulado e outros. Esses parâmetros são muito importantes para compreender o real potencial de danos que as emissões automotivas podem causar para o meio ambiente e a saúde humana (Ballesteros *et al.*, 2008).

Compostos orgânicos voláteis (COV) na atmosfera compreendem muitas espécies diferentes com várias propriedades. Muitos desses compostos influenciam diretamente a saúde humana, devido a sua toxicidade. COV também são importantes precursores de poluentes secundários formados fotoquimicamente, como o ozônio, que causa sérios problemas de poluição da atmosfera, especialmente no verão. Como cada COV reage individualmente com diferentes mecanismos e velocidades, eles contribuem também diferentemente na formação fotoquímica do ozônio. Para o desenvolvimento de uma estratégia eficiente para redução da emissão de COV, visando o melhoramento da qualidade do ar em atmosferas urbanas, dados confiáveis sobre COV são necessários (Schmitz, Hassel e Weber, 2000; Ribes *et al.*, 2007).

Diante desse contexto, e levando-se em conta que, em todo o mundo, o número de veículos motorizados vem crescendo progressivamente, as emissões veiculares tornaram-se uma preocupação

mundial. A enorme quantidade de poluentes que são jogados diariamente na atmosfera tem criado condições para a ocorrência de episódios críticos de poluição atmosférica. Episódios esses que ocorrem principalmente em grandes centros urbanos, afetando a qualidade de vida e comprometendo a saúde pública, aumentando a velocidade de mortalidade, principalmente, de crianças e idosos (De Abrantes, De Assunção e Pesquero, 2004).

No Brasil, a natureza da poluição da atmosfera urbana pode ser considerada predominantemente veicular, embora até recentemente se acreditasse que a indústria era a grande “vilã”. Somente depois da década de 80 várias pesquisas indicaram que a emissão veicular era a mais importante fonte de poluição nas grandes cidades (Corrêa e Arbilla, 2006; Turrio-Baldassarri *et al.*, 2006).

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

Mesmo que os veículos que utilizam óleo diesel como combustível representem somente 8,0 % da frota numérica brasileira, suas emissões são consideráveis perante a frota total. A distância de viagem desses tipos de veículos é muito grande, como pode ser comprovado pelo consumo de, aproximadamente, 40 % do combustível do brasileiro (ANFAVEA, 2010).

Segundo o primeiro inventário nacional de emissões atmosféricas por veículos automotores rodoviários, veículos com motores diesel são responsáveis por 88 % das emissões de NO_x, 96 % das emissões de MP, 10 % das emissões de CO e 53 % das emissões de CO₂ (MMA, 2011).

A emissão de vários poluentes a partir de veículos com motores do ciclo diesel (hidrocarboneto total, óxidos de nitrogênio, óxidos de enxofre, material particulado, entre outros) tem sido bem regulamentada no Brasil. Entretanto, a alta velocidade de crescimento da frota de veículos, associada com resultados de estudos epidemiológicos, causa novas preocupações com respeito à saúde da população devido a exposição a certas classes de hidrocarbonetos, como os aldeídos e cetonas (Abrantes, Assunção e Hirai, 2005). Além disso, não existe uma regulamentação específica para emissão de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) a partir de motores de automóveis (De Abrantes, De Assunção e Pesquero, 2004).

2.5.2 – Compostos tóxicos na exaustão de motores diesel

Os principais compostos tóxicos encontrados na exaustão de motores diesel incluem monóxido de carbono (CO), monóxido de nitrogênio (NO), dióxido de nitrogênio (NO₂) e dióxido de enxofre (SO₂). A atividade biológica e as características tóxicas desses compostos têm sido estudadas por anos e estão relativamente bem compreendidas (Khair, 2006, p. 147).

Emissões de material particulado (MP) tornaram-se uma das maiores preocupações, referentes à saúde humana, nas emissões do diesel. Pesquisas médicas sobre os efeitos adversos do MP estão em “fases iniciais”. Muitas opiniões são controversas e muitas questões ainda não foram respondidas. Estas incertezas sobre os efeitos do MP e seus componentes, refletem a falta de precisão e definição universal dos particulados do diesel. A maioria dos estudos de saúde pública e as regulamentações das emissões de motores diesel definem MP como uma mistura de sólidos, orgânicos e sulfatos (Khair, 2006, p. 147).

As emissões dos motores diesel contêm numerosos outros compostos na exaustão em menores quantidades que os compostos citados nos parágrafos anteriores (MP, CO, NO, NO₂ e SO₂), mas que ainda podem representar problemas à saúde humana. As substâncias mais importantes nesse grupo incluem os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), nitro-HPA, aldeídos, cetonas e outros hidrocarbonetos e seus derivados, sendo vários desses qualificados como carcinogênicos (Tavares *et al.*, 2004; Dobbins *et al.*, 2006; Khair, 2006, p. 147; Jayaratne *et al.*, 2009).

A maioria dos compostos orgânicos de maior massa molecular, como os HPA, são encontrados associados aos particulados emitidos na combustão do óleo diesel. Essa associação, em combinação com suas baixas concentrações, causa uma grande dificuldade para diferenciar os efeitos relativos à saúde causada pelo MP e um composto orgânico específico. Comumente, estuda-se o efeito do MP como um todo, sem especificar algum composto orgânico. Particulados emitidos na exaustão de motores diesel incluem a fase sólida e também a fase orgânica e ambos têm um efeito conhecidamente nocivo à saúde humana (Khair, 2006, p. 147). Emissões de material particulado a partir de motores diesel são classificadas também como poluentes perigosos por várias agências governamentais (Tavares *et al.*, 2004; Dobbins *et al.*, 2006)

A toxicidade da exaustão de motores diesel é bem documentada na literatura: a exaustão dos motores diesel é classificada pela Agência

Internacional de Pesquisas sobre o Câncer (IARC)⁶ como, provavelmente, cancerígeno para humanos (Grupo 2A) e é a maior fonte de material particulado fino (que tem diâmetro menor que 2,5 µm) do ar urbano (Corrêa e Arbilla, 2006; Turrio-Baldassarri *et al.*, 2006). Este material particulado tem alta probabilidade de se depositar no trato respiratório e iniciar, em longo prazo, doenças respiratórias como câncer e problemas cardíacos (Schuchardt, Sercheli e Vargas, 1998; De Abrantes, De Assunção e Pesquero, 2004; Turrio-Baldassarri *et al.*, 2004).

2.5.3 – Normas de Emissões (Proconve Fase P7/Euro V)

O Proconve, completando 25 anos em 2011, é a iniciativa brasileira para controle das emissões veiculares e tem como principal objetivo reduzir os níveis de emissões de poluentes emitidos por veículos automotores. O Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (Ibama) é o responsável por estabelecer os padrões de emissões veiculares a serem atendidos no Brasil. Para o controle das emissões gasosas em veículos pesados, o Brasil decidiu acompanhar a tendência mundial, optando pelo sistema europeu, denominado “Euro”, que além de ser mais econômico, permite estabelecer a correlação com outros métodos de avaliação de emissões. Atualmente, 100% dos caminhões e ônibus novos vendidos no Brasil devem atender aos limites estabelecidos através do Proconve P5, de acordo com os padrões Euro III.

Para a próxima fase aplicada aos veículos pesados, o Proconve P7, que regulamenta as emissões para veículos pesados novos foi estabelecida pelo CONAMA (Resolução 403 de 2008), será, particularmente importante, que o desenvolvimento dos combustíveis acompanhe o desenvolvimento tecnológico dos motores, principalmente no que se refere ao teor de enxofre, que deve ser de 50 ppm e estar disponível em todo território nacional, até 2012.

As tecnologias associadas a esta nova fase são: o EGR⁷ ou o SCR⁸, que necessita da injeção de uma solução à base de uréia, denominada ARLA 32, no Brasil. Isto é necessário não apenas para o atendimento dos novos padrões de emissões, mas, também, para o

⁶ Do inglês “International Agency for Research on Cancer”

⁷ Do inglês, “Exhaust Gás Recirculation”

⁸ Do inglês, “Selective Catalyst Reduction”

perfeito funcionamento e garantia desta tecnologia. A regulamentação permitirá a emissão de 25 ppm de NH_3 na emissão de veículos pesados (Tabela 2). Considerando o potencial odorante da NH_3 torna-se estratégico o desenvolvimento de metodologias capazes de determinar características odorantes na exaustão de motores diesel.

Os fabricantes e importadores de motores do ciclo Diesel ou de veículos a Diesel destinados ao mercado nacional devem apresentar ao Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis-IBAMA, até 31 de dezembro de 2012, relatório de valores típicos das emissões de dióxido de carbono e de aldeídos totais, bem como do consumo específico de combustível, medidos nos ensaios de Ciclo de Regime Transiente (ETC) e Ciclo de Regime Constante (ESC) e expressos em g/kWh. Aqui, cabe ressaltar a importância no desenvolvimento de métodos capazes de determinar aldeídos na emissão de motores diesel.

Além disso, a qualidade do combustível a ser ofertado em todo território nacional ao consumidor final, em atendimento às especificações determinadas pelas legislações pertinentes, será primordial para o bom funcionamento, não apenas dos sistemas de controle de emissões instalados nos veículos como, também, para a garantia de sua confiabilidade e durabilidade juntos aos usuários finais. A Tabela 3 mostra algumas características do combustível que são eminentemente indicativas para o óleo diesel.

Tabela 2. Limites de emissão para veículos pesados, em g/kWh.

| | NO _x | HC | CO | CH ₄ ⁽²⁾ | MP | NMHC | Opacidade (m-1) | NH ₃ (ppm) |
|------------------------------|-----------------|------|------|--------------------------------|---------------------|------|--------------------|--------------------------|
| Ensaio ESC/ELR | 2,00 | 0,46 | 1,5 | N.A. | 0,02 | N.A. | 0,5 | 25 |
| Ensaio ETC ⁽¹⁾ | 2,00 | N.A. | 4,00 | 1,10 | 0,03 ⁽³⁾ | 0,55 | N.A. | 25 |

- (1) Motores a gás são ensaiados somente neste ciclo.
 (2) Somente motores a gás são submetidos a este limite.
 (3) Motores a gás não são submetidos a este limite.

Tabela 3. Características indicativas do óleo diesel.

| Parâmetro | Unidade | Limites | |
|---------------------|--------------------|---------|--------|
| | | Mínimo | Máximo |
| Índice de Cetano | | 52 | 54 |
| Densidade | kg/m ³ | 833 | 837 |
| Ponto de Fulgor | °C | 55 | |
| Viscosidade a 40 °C | mm ² /s | 2,3 | 3,3 |
| Teor de enxofre | mg/kg | | 10 |

2.6 – Odor

2.6.1 – Definição Geral

Um odor é, basicamente, um cheiro que pode ser agradável ou desagradável. Odores agradáveis podem ser esquecidos – exceto alguns odores; por exemplo, o cheiro de tabaco fresco – que pode rapidamente causar náuseas sobre exposição prolongada (Mills, 1995).

O desconforto das pessoas com cheiros ruins está diretamente ligado aos mecanismos de defesa. O nariz humano possui milhões de células receptoras que são extremamente sensíveis ao odor, que podem detectar cheiros em concentrações muito baixas na atmosfera (Mills, 1995). Esses cheiros são compostos por moléculas químicas de natureza orgânica ou inorgânica, ou ambas, que interagem com o sistema olfativo e causam impulsos que são transmitidos ao cérebro. Substâncias que ativam esse sistema provocando a sensação de odor são denominadas odorantes (Schirmer, 2004). Para que as moléculas, tanto orgânicas como inorgânicas, sejam odorantes, é necessário que reajam com a mucosa nasal e criem uma sensação olfativa (Junior, 2005).

Embora ele possa não ser tóxico, o odor pode causar náuseas, stress e aborrecimento. Pessoas do público em geral, expostas a maus odores, podem se tornar mais sensíveis a eles, enquanto pessoas que trabalham em áreas que freqüentemente contém odores ruins podem tornar-se insensíveis (Mills, 1995).

2.6.2 – Percepção olfativa

Diferentes pessoas percebem os odores de formas variadas e em diferentes concentrações. Dessa forma, a resposta a um determinado odor por parte de um indivíduo é algo subjetivo e complexo (Schirmer, 2004).

Estudos sugerem que a percepção olfativa ocorre devido à difusão dos compostos no muco do epitélio olfativo, interagindo assim com as células sensoriais dos cílios olfativos. Como as substâncias são dotadas de propriedades eletrônicas e de polaridade, sua interação com os receptores olfativos induz a uma corrente iônica transmembranar. Esse sinal recebido é depois transmitido ao longo da zona sensorial até o cérebro, gerando uma reação da pessoa (Junior, 2005).

Dos cinco sentidos, o olfato é o mais complexo e único em estrutura organizacional. O sistema olfativo tem um papel importante

como mecanismo de defesa e cria uma resposta de aversão aos odores irritantes (Junior, 2005).

Um modelo simples para descrever a percepção humana ao odor é mostrado no esquema a seguir:

Odor → Recepção (fisiológica) → Interpretação (psicológica) → Impressão do odor

O processo é visualizado em duas etapas: a recepção fisiológica e a percepção psicológica, que resulta em uma impressão mental de um odor específico. O olfato humano possui um torno de 10 bilhões de receptores aptos a captar a percepção de aproximadamente 100 mil odores, ou cheiros diferentes, proporcionados pelas substâncias odorantes (compostos orgânicos e/ou inorgânicos) (Schirmer, 2004; Junior, 2005).

2.6.3 – Odor nas emissões do diesel

Compostos parcialmente “queimados” na combustão de automóveis, como aldeídos, ácidos orgânicos e outros compostos oxigenados, são os principais responsáveis pelo odor na exaustão desses motores. Os aldeídos são o grupo de compostos que tem a maior contribuição para o odor gerado por esses gases. Gases de exaustão automotiva também causam irritação em nariz, olhos e garganta. Além disso, vários aldeídos, como formaldeído (HCHO), acetaldeído (CH₃CHO) e acroleína (H₂C=CHCHO), são listados pela Agência de Proteção Ambiental norte americana (US EPA) como carcinogênicos. Dessa forma, a redução dos aldeídos no gás de exaustão automotiva é muito importante. Entretanto, antes de se pensar em alternativas para a redução, é fundamental identificar e mensurar os aldeídos presentes na exaustão (Roy, Murari Mohon, 2008).

A quantificação de HCHO na exaustão de automóveis normalmente é realizada através de cromatografia gasosa (GC) com detecção por ionização em chama (FID). As coletas das amostras são feitas em tubos adsorventes. A divisão de desenvolvimento em engenharia da empresa Horiba desenvolveu um analisador de HCHO e CH₃CHO, em exaustão automotiva, por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Entretanto, para a detecção simultânea de todos os aldeídos nos gases de exaustão, HPLC é o método preferencial. HPLC com detecção por UV-Vis é geralmente o método empregado para detectar e quantificar os aldeídos e cetonas presentes na exaustão automotiva (Roy, Murari Mohon, 2008).

2.7 – Métodos de análises de emissões

Emissões podem ser caracterizadas, regulamentadas ou controladas somente se forem mensuradas de forma exata. O aumento da preocupação com a saúde e o meio ambiente, em relação às emissões dos motores diesel, aumentaram a gama de técnicas com diferentes níveis de sofisticação, custos dos equipamentos e exatidão. Muitas técnicas, especialmente aquelas utilizadas em regulamentação, são altamente padronizadas para terem seus resultados comparados mesmo por diferentes laboratórios. Os principais testes para as emissões dos motores diesel podem ser agrupadas como segue:

- Testes de laboratório: teste de regulamentação, pesquisas sobre emissões e desenvolvimento de motores ou sistema de controles de emissão;
- Testes de “campo”: laboratório móvel de emissões, medição no próprio veículo, programas de inspeção e manutenção, medidas de emissão remota e medidas de saúde ocupacional.

Métodos para testes em laboratório geralmente usam equipamentos complexos e sofisticados para alcançar altos graus de exatidão e precisão. Métodos para testes de regulamentação, como certificação de emissões de motor/veículo, são altamente padronizados. Uma descrição detalhada das condições de mensuração, tipo de equipamentos e procedimentos dos testes são uma importante parte de qualquer regulamentação de emissão. Esses métodos padronizados são utilizados para mensurar poluentes regulamentados, que tradicionalmente incluem CO, HC, NO_x e MP, todos com medida em unidades de massa. Essas medidas podem ser feitas por diferentes laboratórios e, graças aos padrões de regulamentação, podem ser relacionadas de forma muito fácil. Laboratórios que pesquisam sobre emissões também utilizam metodologia para avaliar emissões não regulamentadas, usando técnicas que não são padronizadas e procedimentos recomendados ou usando métodos não regulamentados (Khair, 2006, p. 175).

2.7.1 – Emissões Regulamentadas

Métodos analíticos para emissões regulamentadas são especificados em regulamentações destinadas às emissões. Para medição regulamentada de compostos gasosos, os métodos comumente utilizados são os seguintes:

- CO, CO₂: Análise por infravermelho não dispersivo (NDIR);
- HC: FID;
- NO_x: Análise por quimiluminescência;
- O₂: Analisador paramagnético.

A massa de material particulado na exaustão de motores diesel é medida por gravimetria, ou seja, pesagem do aumento de massa em um filtro de amostragem, depois do pré-condicionamento em temperatura e umidade controladas. Uma gama de outros parâmetros não regulamentados para o particulado do diesel, como número de partículas, tamanho e distribuição de tamanho são mensurados utilizando-se vários métodos não padronizados (Khair, 2006, p. 179).

Métodos que são comumente utilizados para análises de constituintes gasosos são listados na

Tabela 4. Todas essas técnicas são baseadas em uma propriedade física específica do gás mensurado. Em vários casos, a espécie mensurada é submetida a uma reação química no analisador, mas mesmo nesses casos somente uma propriedade física é diretamente medida. A concentração do gás é calculada pela comparação do sinal do instrumento com o sinal gerado usando um gás de calibração com concentração precisamente conhecida.

Tabela 4. Técnicas para análises das emissões.

| Técnica | Gás | Faixa típica | Tempo de resposta |
|--|-----------------------------|--------------------------|--------------------------|
| Infravermelho não dispersivo | CO CO ₂ | 0 - 3000 ppm 0 - 20 % | 2 - 5 s 2 - 5 s |
| Quimiluminescência | NO _x | 0 - 10000 ppm | 1,5 - 2 s |
| Detector de ionização de chama | HC total | 0 - 10000 ppm | 1 - 2 s |
| FID rápido | HC total | 0 - 2000 ppm | 1 - 2 ms |
| Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) | NO _x , alguns HC | Vários | 5 - 15 s |
| Analizador paramagnético | O ₂ | 0 - 25 % | 1 - 5 s |

No Brasil a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) determina que os ensaios para avaliar esses compostos a partir de emissões veiculares sejam realizados tendo com base o texto da NBR 6601. Essa Norma foi publicada em 30/09/2005, com o título; “Determinação de hidrocarbonetos, monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio, dióxido de carbono e material particulado no gás de escapamento”, e está em vigor no Brasil até a atualidade.

2.7.2 – Emissões Não Regulamentadas

Os compostos orgânicos voláteis (COV) são precursores da formação do *smog* fotoquímico (Derwent, Jenkin et al. 1996) e por isso o interesse na determinação desses compostos orgânicos tem crescido nas últimas décadas. Além disso, muitos COV são conhecidos pelos seus efeitos danosos sobre o conforto e saúde humana, quando expostos por longos ou curtos períodos. Um efeito que causa desconforto é o mau odor gerado quando alguns desses compostos estão no ambiente. Efeitos adversos à saúde incluem irritação em membranas mucosas (olhos, nariz e garganta), *stress* psicológico e reações toxicológicas no longo prazo. Conseqüentemente, os COV têm sido considerados um parâmetro essencial para se avaliar a qualidade do ar em ambientes internos e externos (Ribes *et al.*, 2007).

Devido à complexidade da ocorrência dos COV na atmosfera, em termos de composição (compostos polares e não polares; muito voláteis ou semi-voláteis) e da abundância (abaixo do limite de detecção até a saturação do espectrômetro de massa), métodos analíticos requerem versatilidade (Brancaleoni *et al.*, 1999). Este fato aumenta significativamente a complexidade do desenvolvimento dos métodos e sua validação.

Os métodos de amostragem e análise comumente utilizados para a especiação de hidrocarbonetos voláteis e semi-voláteis são baseados na adsorção em tubos preenchidos com material adsorvente. Este método vem sendo vastamente utilizado para monitorar compostos orgânicos em ar ambiente e túneis. Por essa razão, o uso de tubos adsorventes tem sido adaptado para estudos de motores (Miranda, 2007; Ballesteros *et al.*, 2008).

Existe uma grande variedade de adsorventes sólidos disponíveis. Para selecionar o mais indicado, deve existir afinidade entre as espécies a serem determinadas e o material adsorvente. Os compostos são extraídos do adsorvente por solventes (extração química) ou por elevação de temperatura do material (dessorção térmica). O uso de um

método de extração química ou térmica depende do sólido adsorvente utilizado. Alguns adsorventes, entretanto, permitem o uso das duas técnicas para extração (Ballesteros *et al.*, 2008).

Nos métodos utilizando adsorventes, o gás é bombeado para o interior dos tubos de vidro ou aço, preenchidos com material adsorvente apropriado para cada tipo de amostra. Os materiais adsorventes são os mais variados, como carvão ativado, Tenax TA, XAD-2, Carbotrap, Carbopack, Carbosieve e Carboxen 569. Estes materiais adsorventes são apropriados para os mais diferentes tipos de COV. No entanto, a combinação de diferentes tipos de adsorventes pode permitir uma ampla faixa de aplicação de COV (Miranda, 2007; Ribes *et al.*, 2007).

Em pesquisas sobre poluição atmosférica, é fundamental a utilização de um sistema apropriado para coleta de grandes volumes. Para coletas deste gênero, é comum a utilização de cartuchos contendo materiais adsorventes específicos para cada tipo de amostra. A amostragem consiste na passagem de um determinado volume de amostra (100-4000 mL) pelo interior do cartucho adsorvente. Para tanto, utiliza-se, convencionalmente, bombas manuais de vácuo. Os compostos orgânicos (COV) presentes na amostra gasosa ficam adsorvidos no cartucho.

Após ser realizada a amostragem, por este tipo de sistema, é necessário que seja feita a análise do material adsorvido nos cartuchos. Para tanto, convencionalmente utiliza-se a dessorção térmica (TD)⁹. Muitas vezes a dessorção é realizada em equipamentos que contenham amostradores automáticos. Nestes casos, chama-se ao processo, como um todo, de dessorção térmica automática (ATD)¹⁰. A Figura 15 mostra uma foto de ambos os tipos de dessorvedores térmicos.

⁹ Do inglês “Thermal Desorber”

¹⁰ Do inglês “Automated Thermal Desorber”



(a)



(b)

Figura 15. Equipamentos específicos para análises de gases: (a) TurboMatrix TD e (b) Turbo Matrix ATD, ambos da Perkin Elmer.

Equipamentos de dessorção térmica devem estar conectados a técnicas capazes de realizar a separação e detecção dos compostos dessorvidos. A cromatografia gasosa provavelmente seja a técnica mais apropriada para análises relacionadas com compostos presentes no estado gasoso.

A cromatografia é um método físico de separação, no qual os componentes a serem separados são distribuídos em duas fases: uma fase fixa de grande área superficial, denominada fase estacionária; e a outra um fluido que percola através dela sendo, por isto, denominada fase móvel. Este método de separação frequentemente está acoplado a técnicas seletivas de espectroscopia e eletroquímica, gerando os assim chamados *métodos hifenados*, que dão aos químicos ferramentas poderosas para a identificação de componentes em misturas complexas.

Na parte de detecção, a espectrometria de massas (MS)¹¹, dentre todas as ferramentas analíticas disponíveis para os cientistas, é talvez a de mais ampla aplicabilidade. Esta técnica é capaz fornecer informação sobre: (1) a composição elementar de amostras; (2) as estruturas de moléculas inorgânicas, orgânicas e biológicas; (3) a composição qualitativa e quantitativa de misturas complexas; (4) a estrutura e a composição de superfícies sólidas; e (5) as razões isotópicas de átomos nas amostras (Crouch, 2009).

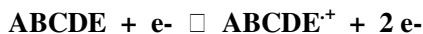
O acoplamento de cromatografia gasosa e espectrometria de massas (GC/MS) é uma técnica analítica poderosa para pesquisas em poluição atmosférica. Através desta técnica é possível separar os compostos de uma mistura complexa, coletada nos mais diferentes ambientes, e determinar a sua composição qualitativa e quantitativa. Vários fabricantes oferecem equipamentos de cromatografia gasosa que podem apresentar interface direta com vários tipos de espectrômetros de varredura rápida. A maioria dos espectrômetros de massas, no entanto, é do tipo quadripolar. A Figura 16 mostra uma figura de um GC/MS de última geração (marca Perkin Elmer) e um esquema do seu quadrupolo.

¹¹ Do inglês “Mass Spectrometry”



Figura 16. GC/MS Clarus 600 da Perkin Elmer e o esquema do quadrupolo deste equipamento.

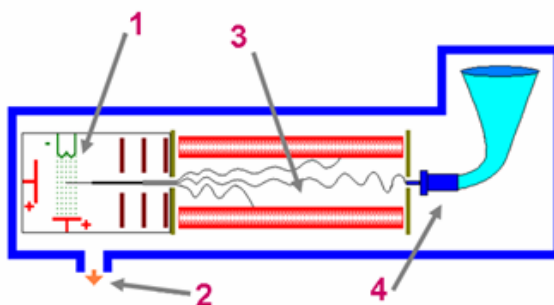
A seqüência no processo de fragmentação/ionização com posterior detecção pode ser sumarizada em três etapas consecutivas. Inicialmente ocorre o bombardeamento por elétrons na molécula. A reação pode ser representada como segue:



Posteriormente o íon formado se fragmenta, como representado pelos três processos a seguir:



Os fragmentos iônicos formados são separados magneticamente (no quadrupolo) de acordo com suas massas moleculares (razão massa/carga) e contados no detector de massas. Uma representação mais detalhada do espectrômetro de massas pode ser visualizada na Figura 17.



- 1 - Câmara de Ionização: Elétrons gerados por um filamento aquecido bombardeiam a amostra. Os fragmentos ionizados (carga +1) são repelidos pelo eletrodo positivo e conduzidos ao separador magnético.
- 2 - Saída de Vácuo: Todo o interior do MS deve estar sob alto vácuo (10^{-6} Torr).
- 3 Separador Magnético: A ação do campo magnético deixa apenas íons com determinada razão Massa / Carga atravessar esta área do equipamento.
- 4 Detector Uma válvula fotomultiplicadora ou um fotodiodo gera um sinal elétrico proporcional ao número de íons que incide sobre o elemento.

Figura 17. Representação esquemática do espectrômetro de massas.

A partir do espectro de massas obtido para cada um dos compostos (já que se trata de uma “identidade molecular”), pode-se realizar uma pesquisa automática em uma biblioteca de espectros padrões dos equipamentos. A Figura 18 ilustra um pico cromatográfico e o espectro de massas para o composto eluído.

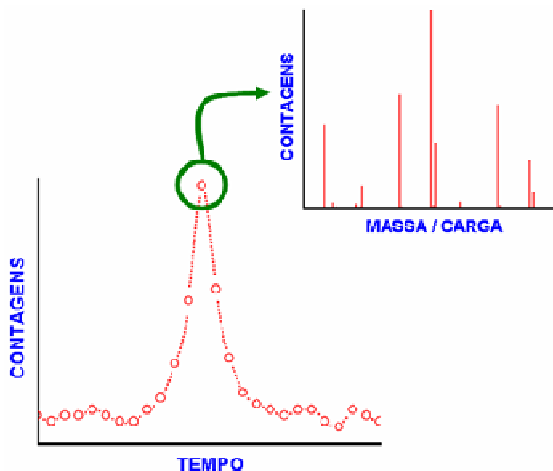


Figura 18. Representação de um cromatograma e o espectro de massas para o composto eluído.

Os métodos indicados pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) para análise de compostos orgânicos voláteis são: *o Compendium Method TO-1 – Method for the determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Tenax Adsorption and Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS)* (Epa, 1984b); *Method –TO 2 – Method for the Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air by Carbon Molecular Sieve Adsorption and Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS)* (Epa, 1984a); *Method TO-3 – Method for the Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Cryogenic Preconcentration Techniques and Gás Chromatography with Flame Ionization and Electron Capture Detection* (Epa, 1984c); *Method TO-14A-Determination of Volatile Organic Compounds (COV) in Ambient Air Using Specially Prepared Canisters With Subsequent Analysis By Gas Chromatography* (Epa, 1999c); *Compendium Method TO-15 – Determination Of Volatile Organic Compounds (COV) in Air Collected*

in Specially- Prepared Canisters and Analyzed by Gas Chromatography Mass-Spectrometry (GC/MS) (USEPA,1999b) (Epa, 1999d) e o *Method TO-17 - Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Active Sampling Onto Sorbent Tubes* (Epa, 1999e).

2.7.1.1 – Compostos Carbonilados (Aldeídos e Cetonas)

Historicamente, compostos carbonílicos têm sido basicamente amostrados por dois caminhos: absorção em solução por borbulhamento (coleta úmida) e com cartuchos absorventes (coleta seca). Em ambos os casos uma solução acidificada de 2,4-dinitrofenilhidrazina (2,4-DNPH) é empregada para reagir quantitativamente essa substância com os carbonilados. O derivado hidrazona correspondente é separado e quantificado por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) (Chi *et al.*, 2007; Guarieiro *et al.*, 2008; Machado Corrêa e Arbilla, 2008).

Aldeídos voláteis, como formaldeído, acetaldeído e acroleína, irritam o trato respiratório e os olhos. Esses compostos recentemente têm despertado interesse científico por serem perigosos poluentes atmosféricos. Aldeídos estão presentes na exaustão de gases durante a combustão incompleta de compostos orgânicos e são também formados por reações fotoquímicas com hidrocarbonetos presentes no ar. Aldeídos no ar são reconhecidos contribuidores para a formação de oxidantes fotoquímicos que influenciam na saúde humana e crescimento das plantas. Devido à importância ambiental desses compostos, métodos sensíveis e seletivos para a determinação de aldeídos voláteis na exaustão, e/ou no ar, são necessários. Alguns métodos com derivatização utilizando cromatografia gasosa (CG) e líquida (LC) para determinação de aldeídos têm sido estudados (Nishikawa e Sakai, 1995).

A metodologia TO-11A pode ser empregada com sucesso para determinar formaldeído, e os demais carbonilados, em ar atmosférico. Entretanto, métodos regulamentados para determinação dos carbonilados em emissão de motores diesel estão ainda em desenvolvimento. As coletas para olfatométrie necessitam de diluição prévia da amostra coletada na exaustão para realizar a determinação de concentração odorante. Dessa forma, uma possibilidade para determinação desses compostos na emissão de motores diesel seria a utilização da metodologia TO-11A, com adaptações, nas amostras diluídas dos sacos de amostragem utilizados nas análises olfatométricas.

3. Materiais e Métodos

Nesta seção serão abordadas questões relacionadas à concepção e estruturação da bancada de testes, especificações do motor utilizado, detalhes das rotinas experimentais e analíticas empregadas durante todo o trabalho. De forma geral, a bancada consiste de um conjunto motogerador a óleo diesel de 7 kW; um painel contendo 20 lâmpadas incandescentes para dissipação de até 4 kW; um trocador de calor para resfriamento controlado dos gases de exaustão; um dispositivo instalado no cano de escape para captação de amostras dos gases para análises olfatométricas e físico-químicas; um medidor de vazão (totalizador) e um sistema de aquisição de dados com interface amigável. Os testes são realizados com os diferentes tipos de óleo diesel por tempo suficiente para coletar as amostras desejadas, utilizando sacos Tedlar, para encaminhamento ao Laboratório de Controle e Qualidade do Ar (LCQAr), onde são realizadas as extrações nos cartuchos adsorventes. Uma descrição detalhada segue abaixo.

3.1. Descrição da banca de testes

A montagem da bancada de teste, bem como os demais aparatos da sala de testes (como condicionamento do ar interno), foram realizados no Laboratório de Combustão e Engenharia de Sistemas Térmicos, do Departamento de Engenharia Mecânica, da UFSC (LabCET). A primeira etapa foi a seleção e compra dos motores que foram utilizados nos experimentos. O motor utilizado possui um gerador acoplado. Através desse conjunto motogerador, marca Branco e modelo BD-10, parâmetros como potência, torque e rotação puderam ser monitorados durante todos os testes de emissão. Seguem, na Tabela 5. , as especificações do motor. Foram adquiridos três motores para serem empregados nesse trabalho de doutorado. Um deles para ficar na bancada de testes, outro para “espelho” e estudos com possíveis alterações e o terceiro para substituição de peças.

Tabela 5. Especificações do motor.

| | |
|--------------------------------|---|
| Tipo | Diesel, monocilíndrico, eixo horizontal |
| Sistema de combustão | Injeção direta |
| Diâmetro x Curso | 86 mm x 70 mm |
| Cilindrada | 406 cm ³ |
| Taxa de Compressão | 19:1 |
| Rotação | 3600 rpm |
| Potência Máxima | 7355 W |
| Potência Contínua | 6619 W |
| Torque Máximo | 27 Nm a 2000 rpm |
| Sistema de Refrigeração | Forçada a ar |
| Sistema de Lubrificação | Forçada por bomba de óleo |
| Sistema de partida | Elétrica |
| Capacidade do Tanque | 4,5 Litros |
| Capacidade de óleo | 1,65 Litros |
| Dimensões [CxLxA] mm | 417x470x494 |
| Peso [PM/PE] kg | 48 |
| Consumo Médio | 2,27 L/h |
| Nível Ruído(7m)(dBA) | 79 |

A Figura 19 mostra uma foto do motogerador utilizado no projeto para os testes de emissão.



Figura 19. Motogerador selecionado para os ensaios de emissão.

Além do motor e do gerador, foi necessário a montagem de um painel de dissipação de energia para simular carga no motor. Esse painel de dissipação foi montado pela conexão de 20 lâmpadas incandescentes, cada uma com 200 W, para simular uma carga de até 4000 W. Na

Figura 20 seguem as fotos detalhando as etapas de montagem da mesma.

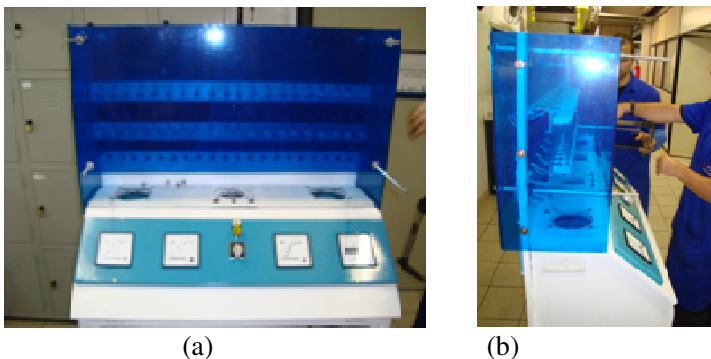


Figura 20. Foto do painel de dissipação de energia, (a) visão frontal; (b) visão lateral.

Conectado à bancada de dissipação de energia está um sistema de aquisição de dados. Um computador com interface em LabView foi empregado no armazenamento de dados relacionados aos ensaios. Através dessa interface foi possível monitorar e armazenar dados relacionados ao desempenho do motor (Torque, Potência, e Rotação) durante a coleta das amostras gasosas. Dessa forma, os resultados das análises das emissões puderam ser atribuídos a determinadas condições do motor. A Figura 21 mostra uma foto da interface de aquisição do LabView.



Figura 21. Interface de aquisição de dados no LabView.

Para a instalação da sonda para determinar a concentração (on-line) dos gases inorgânicos, um prolongamento do escapamento foi confeccionado. O escapamento tem uma seção livre de singularidades de 1,50 m. Fotografias da seção podem ser vistas na Figura 22.



Figura 22. Prolongamento do escapamento para garantir um fluxo laminar.

Além disso, para coletar os gases da exaustão e realizar as análises olfatométricas e físico-químicas usando o sistema, um desvio foi implementado ao escapamento. O desvio tem a finalidade de diluir o

gás amostrado e reduzir a temperatura dos gases para que possam ser coletados para as análises olfatométricas. Existe a necessidade de diluição dos gases da saída do escapamento para não contaminar definitivamente os sacos amostradores (feitos de Tedlar, material apropriado para coletas olfatométricas) e reduzir o impacto das emissões sobre os jurados da olfatometria. Essa diluição foi controlada e realizada utilizando-se nitrogênio de alta pureza. Segue esquema ilustrativo do sistema de desvio –Figura 23.



Figura 23. Esquema da concepção inicial para coleta de gases do escapamento.

O sistema de desvio para coleta de amostras gasosas foi construído e seguem as fotos das primeiras partes do mesmo – Figura 24.



Figura 24. Esquema de uma concepção inicial para coleta de gases do escapamento.

Os gases são forçados a passar pelo “Y” com o fechamento da válvula que foi colocada diretamente no escapamento. Esses gases são resfriados com um trocador de calor para ficarem em uma temperatura média de 25 °C. A pressão do sistema é mensurada com o sensor

acoplado ao analisador de gases inorgânicos. O volume de gás coletado é mensurado com um totalizador volumétrico da marca Ritter, modelo BG4 (vazão mínima de 40 L/h e máxima de 6.000 L/h). Todos os volumes, tanto de amostra (45 L) como do gás de diluição (10 L), são rigorosamente mensurados para que seja determinada a concentração dos componentes na saída do escapamento.

Na

Figura 25 (a) está uma foto da serpentina utilizada dentro do trocador de calor que foi instalado após o “Y” do escapamento. Esta serpentina foi construída em cobre devido às suas propriedades físicas relacionadas ao alto coeficiente de troca de calor.



Figura 25. Confecção da serpentina de cobre do trocador de calor.

O trocador de calor, ou seja, o conjunto de serpentina e “capa” de inox pode ser visto na

Figura 25 (b). Os gases do escapamento entram no trocador e são resfriados pela troca de calor com água. Testes prévios mostraram que a temperatura dos gases na saída não passa de 30 °C, mesmo com médio/longo tempo (60 minutos) de operação do motor.

A

Figura 26 mostra o sistema já em fase final de montagem. A baixa temperatura dos gases na saída do trocador de calor possibilitou a instalação do totalizador, que requer a temperatura dos gases abaixo de 60 °C.

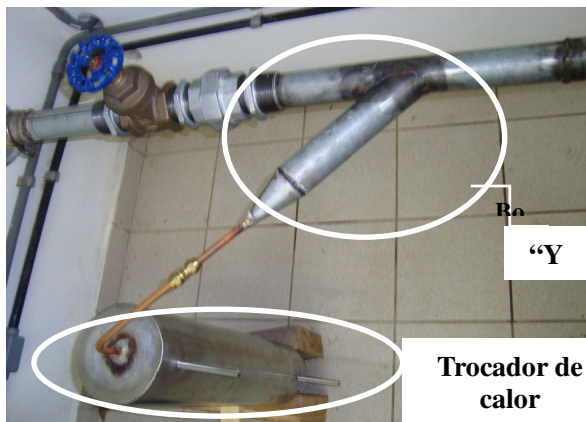


Figura 26. Sistema de resfriamento e coleta dos gases da exaustão do motor diesel.

Entre o trocador de calor e o totalizador foi instalado um “T” contendo duas válvulas. Num primeiro momento o totalizador mede o volume de amostra que passa pelo totalizador e, num segundo, lê o volume do gás diluente. Nessas condições de diluição, é possível realizar a qualificação/quantificação dos COV e dos carbonilados (cetonas e aldeídos) utilizando as metodologias TO-17 (Epa, 1999b) e TO-11A (Epa, 1999a), ambas da Agência de Proteção Ambiental Norte Americana (US EPA). A Figura 27 mostra um esquema do sistema completo de coleta de amostras das emissões provenientes da combustão do diesel.

O ar de admissão é condicionado a uma temperatura de 25 °C. A vazão mássica de admissão é mensurada utilizando-se um medidor modelo HFM 5, da marca Bosh. Determinou-se também o consumo específico do combustível que abastece o motor utilizando uma balança e controlando a variação de massa durante o tempo de coleta. Com a associação desses dois dados calculou-se a vazão mássica no escapamento para todos os combustíveis utilizados nos testes.

Todos os experimentos desse trabalho foram realizados a uma carga constante de 20%. A pressão média efetiva (PME)¹² foi de, aproximadamente, 0,130 MPa (demais condições na Tabela 5).

¹² Pode ser definida como: pressão hipotética constante que seria necessária no interior do cilindro, durante o curso de expansão, para desenvolver uma potência igual à potência no eixo. A pressão média efetiva é uma variável muito expressiva no julgamento da eficácia com que um motor tira proveito do seu tamanho (cilindrada), sendo, por isso, muito usada para fins de comparação entre motores.

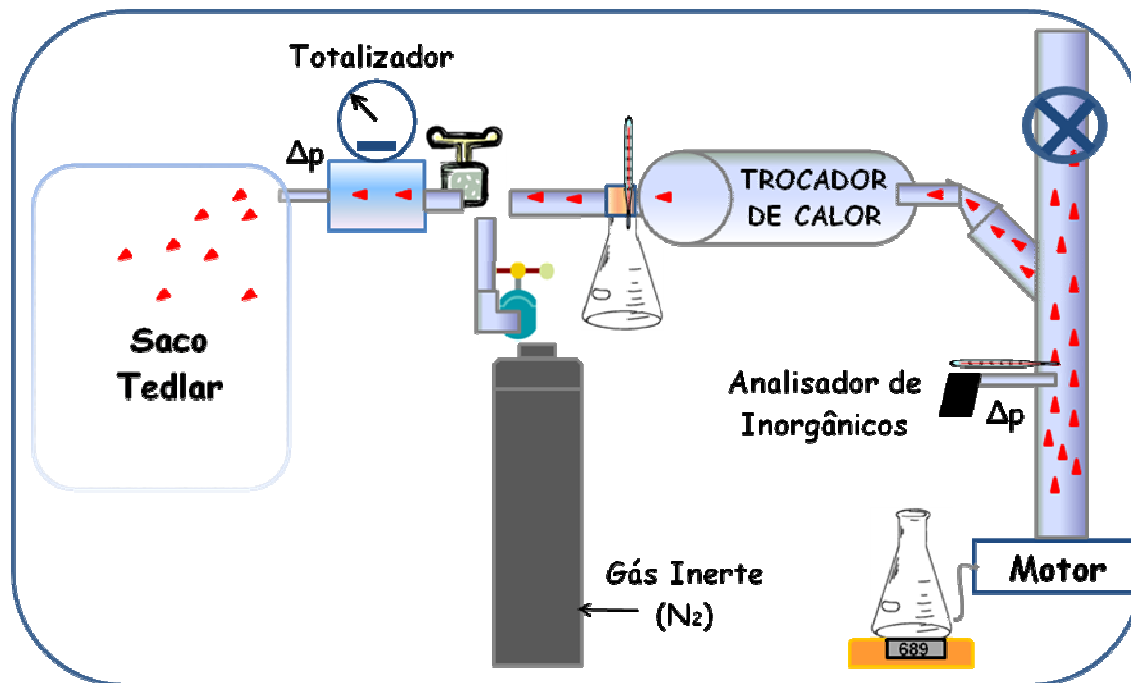


Figura 27. Sistema de coleta das amostras de exaustão do motor (sistema fora de escala).

3.2 – Combustíveis estudados

O efeito de seis aditivos¹³ sobre as emissões da combustão do óleo diesel foi avaliado nesse trabalho. O óleo diesel de referência, nomeado aqui como S10, contém baixo teor de enxofre (<10 ppm). Os demais combustíveis são formulações desse óleo diesel S10, formadas pela adição dos aditivos em diferentes proporções. As nomenclaturas das formulações seguem o mesmo princípio. Inicialmente, está a sigla que designa o aditivo seguido da proporção volumétrica (v/v) adicionada ao S10. Por exemplo, as formulações com 1% v/v, 5% v/v e 15% v/v de acetato de 2-metoxietila (MEA) no óleo diesel S10 são, respectivamente, nomeadas por MEA1, MEA5 e MEA15. Os demais aditivos são terc-butanol (TERC), dietil eter (DEE), heptano (HEPT), 1-dodecanol (DOD) e n-hexadecano (CET). Todas as misturas foram feitas utilizando vidrarias com calibração analítica. Os aditivos empregados no trabalho são solventes com grau de pureza analítico (PA, >99 %).

As formulações MEA1, MEA5, MEA15, TERC1, TERC5, TERC15, DEE1, DEE2, DEE5, HEPT5, HEPT15, DOD5, CET2, CET5, CET15, CET30 e CET50 foram utilizadas nos testes relacionados às emissões inorgânicas e desempenho do motor. As formulações MEA15, TERC5, TERC15 e CET30 foram utilizadas também nos testes olfatométricos e determinação de carbonilados. A escolha dessas formulações foi feita visando à busca pelo entendimento entre emissão inorgânica, carbonilados e odor das emissões. A Tabela 6 relaciona algumas propriedades dos aditivos utilizados no trabalho.

¹³ O termo é utilizado para caracterizar composto orgânico adicionado ao óleo diesel, mesmo em proporções elevadas (como 50 % v/v).

Tabela 6. Propriedades do S10, MEA, TERC, DEE, HEPT, DOD e CET.

| Propriedades | S10 | MEA | TERC | DEE | HEPT | DOD | CET |
|---|--------------------------------|---|-------------------------------------|---|---|---|--|
| Fórmula | C ₈ H ₁₈ | CH ₃ COOCH ₂ CH ₂ OCH ₃ | (CH ₃) ₃ COH | (CH ₃ CH ₂) ₂ O | CH ₃ (CH ₂) ₅ CH ₃ | CH ₃ (CH ₂) ₁₁ OH | CH ₃ (CH ₂) ₁₄ CH ₃ |
| Massa molecular, g.mol ⁻¹ | - | 118,0 | 74,1 | 74,1 | 100,2 | 186,3 | 226,4 |
| Densidade, g.mL ⁻¹ a 15 °C | 0,833-0,837 | 1,01 | 0,781 | 0,708 | 0,682 | 0,831 | 0,773 |
| Viscosidade, cS 50 °C | 2,3-3,3 (40°C) | - | 4,29 | 0,316 | 0,567 | 13,1 | 3,92 |
| Tensão Superficial, mN/m (25°C) | - | - | 24,93* | 16,65 | 19,65 | 28,51 | 27,05 |
| Ponto de Ebulição, °C | 245-370 | 145 | 82 | 34 | 98 | 259 | 287 |
| Temperatura de Auto Ignição, °C | | 392 | 478 | 160 | 285 | - | 201 |
| Ponto de Fulgor, °C | - | - | 11 | -45 | -4 | 127 | 135 |
| Número de Cetano | 52-54 | - | 17* | 140 | 53 | 63,6 | 100 |
| Poder Calorífico Inferior, MJ/kg | 42,6 | 21,1 | 32,6 | 28,9** | 44,6 | - | - |
| Entalpia de Combustão (kJ/mol) | - | - | - | 2723,9 | 4817,0 | 7909,4 | 10699,2 |
| Entalpia de Vaporização (kJ/kg) | 250*** | | 706,5* | 365,7 | 365,0 | 493,6 | 359,5 |
| Capacidade Calorífica, J.g ⁻¹ .K ⁻¹ | | | 2,95 | 2,37 | 2,25 | | |
| Enxofre, ppm | < 10 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Oxigênio, % m/m | 0 | 40,7 | 21,6 | 21,6 | 0 | 8,6 | 0 |
| H/C, (m/m) | | 0,16 | 0,21 | 0,21 | 0,19 | 0,18 | 0,18 |
| O/C, (m/m) | | 0,80 | 0,33 | 0,33 | | 0,11 | |

*valor do 1-butanol; **valor do dimetil éter *** valor genérico

Fonte: (Lide, 1995)

3.3 – Amostragens das emissões da combustão

As amostras foram coletadas em sacos Tedlar (material inerte), específicos para coletas desta natureza. Antes de atingir o saco Tedlar, porém, o gás passa pelo trocador de calor para justamente baixar a temperatura e evitar danos ao totalizador e aos próprios sacos Tedlar. Coletou-se 10 litros de amostras de gases da exaustão e diluiu-se com 45 litros de N₂, num total de 55 litros em cada saco Tedlar, que tem capacidade para 60 litros.

As primeiras etapas de amostragens foram realizadas para aperfeiçoar os parâmetros de coleta, no laboratório, e identificação dos principais compostos exauridos na combustão dos diferentes tipos de diesel. Depois de otimizados os parâmetros de coleta, foram analisadas as emissões dos diferentes tipos de diesel. Os resultados dos experimentos prévios não são relatados nesse trabalho.

Realizadas as coletas no escapamento, os sacos Tedlar foram transportados para o Laboratório de Controle e Qualidade do Ar (LCQAr), onde foram realizadas as extrações nos cartuchos adsorventes.

Conforme apresentado na Figura 28, as amostragens no laboratório, para as análises por cromatográfica líquida (HPLC), foram feitas em cartuchos adsorventes, utilizando-se uma bomba manual.

O procedimento de amostragem no laboratório seguiu a metodologia TO-11A (Epa, 1999a), da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA), que se baseia na amostragem ativa dos gases através da passagem do ar contaminado por cartuchos preenchidos com material adsorvente.

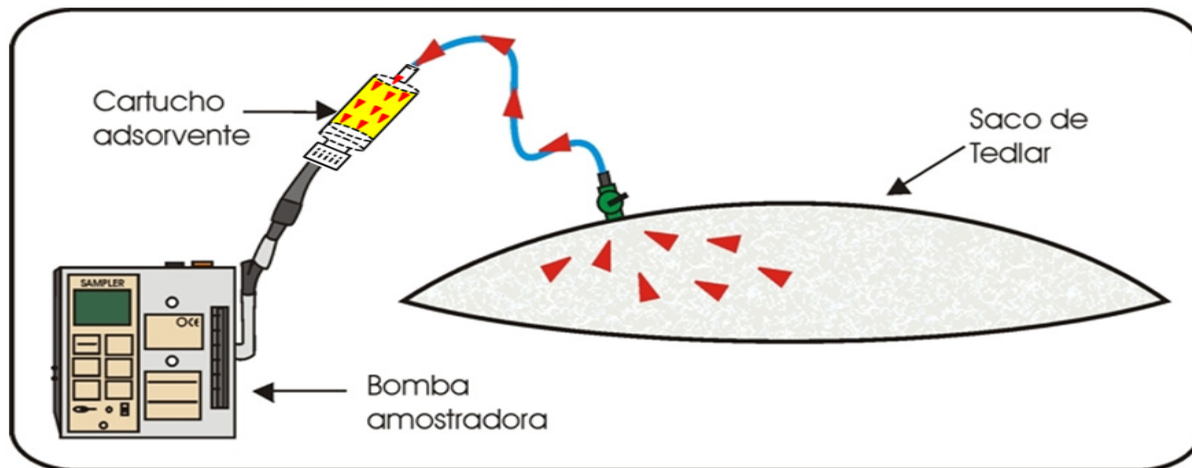


Figura 28. Esquema de amostragem dos gases dos sacos em cartuchos adsorventes (desenho fora de escala).

Para a qualificação e quantificação dos aldeídos e cetonas, impregnou-se, em cartuchos Supelco contendo 350 mg de sílica, 2,4-dinitrofenilhidrazina (2,4-DNPH). Para tanto, passou-se 7 mL de uma solução de 2,4-DNPH, preparada conforme a TO-11A (1999), através da sílica dos cartuchos. Após a passagem da solução, um fluxo de nitrogênio de 400 mL.min⁻¹ durante 8 min foi passado pelo interior do tubo para retirar o excesso de acetronitrila. Como resultado, tem-se um tubo contendo sílica impregnada com 2,4-DNPH. Esse tubo foi utilizado para derivatização dos carbonilados presentes na exaustão do motor diesel, conforme reação na Figura 29.

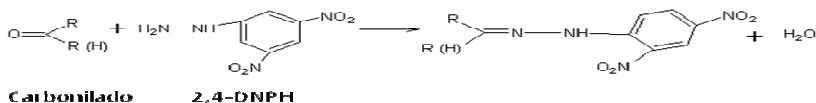


Figura 29. Reação entre um composto carbonilado (aldeído ou cetona) e 2,4-DNPH, formando a hidrazona correspondente e água.

Após a coleta, 5 mL de acetonitrila foi utilizada para eluir o 2,4-DNPH derivatizado com os aldeídos e cetonas presentes na amostra da exaustão do motor diesel. Uma foto e representação esquemática de cada um dos dois tubos que foram empregados nas coletas de laboratório podem ser vista na Figura 30.

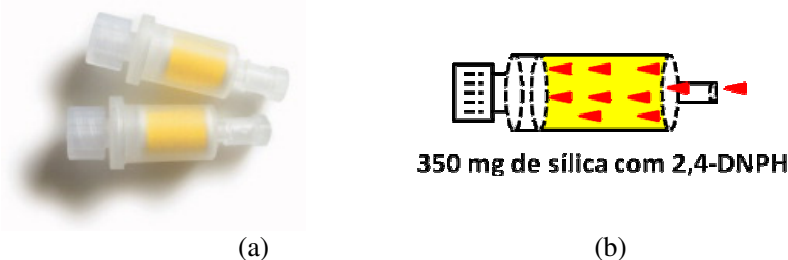


Figura 30. (a) Foto e (b) representação esquemática dos tubos empregados na coleta dos carbonilados.

Na coleta em laboratório, os gases são succionados por uma bomba (de vácuo) da marca SKC, modelo 224-PCXR8, previamente regulada através de um calibrador eletrônico DC-Lite (marca Drycal) para vazões de 50,0 mL/min até 150 mL/min. Para as análises dos carbonilados por cromatografia líquida (HPLC) um volume de cerca de 3 litros foi suficiente.

3.3.1 – Alterações no Método TO-11A.

O método TO-11A é um método estabelecido para determinar carbonilados em ar ambiente. Dessa forma, a utilização dos princípios desse método para determinar carbonilados na exaustão de motores diesel é uma adaptação às condições experimentais sujeitas a inúmeros interferentes (como CO e CO₂, por exemplo). A utilização dos princípios desse método nesse experimento serve como base na proposição de uma metodologia para determinar carbonilados na exaustão de motores diesel.

A TO-11A sugere a utilização de tubos comerciais de sílica impregnadas com 2,4-DNPH. Entretanto, uma alternativa a esse método é a confecção dos próprios tubos. Tubos de vidro (10 cm de comprimento, 1 cm de diâmetro) foram preenchidos com 300 mg de sílica, previamente calcinada à 400 C. Passou-se 7 mL de uma solução de 2,4 dinitrofenilhidrazina (2,4-DNPH), preparada conforme a TO-11A, através da sílica. Após a passagem da solução, um fluxo de nitrogênio de 400 mL.min⁻¹ durante 8 min foi passado pelo interior do tubo para retirar o excesso de acetronitrila. Como resultado, tem-se um tubo contendo sílica impregnada com 2,4-DNPH. Após a coleta, 5 mL de acetonitrila é utilizada para eluir o 2,4-DNPH derivatizado com os aldeídos e cetonas presentes na amostra da exaustão do motor diesel, de forma similar ao procedimento utilizando tubos Sulpelco.

O tubo preparado é similar ao comercial da Supelco e pode perfeitamente ser utilizado alternativamente nas coletas. Os resultados são similares (diferenças menores que 5 %), embora não apresentados nesse trabalho, aos obtidos com tubos comerciais da Supelco. Uma representação esquemática dos tubos confeccionados pode ser vista na Figura 31.



Figura 31. Representação esquemática do tubo empregado alternativamente na coleta de laboratório para análise dos carbonilados.

O desenvolvimento desse tubo foi inspirado nos tubos sugeridos pela metodologia TO-17 da EPA, coleta ativa de compostos orgânicos voláteis. Dessa forma, presume-se a que a utilização da metodologia de coleta proposta nesse trabalho para para determinar carbonilados possa

servir perfeitamente para se determinar compostos orgânicos voláteis na exaustão de motores diesel, utilizando princípios da TO-17. Evidentemente os tubos e materiais adsorventes, embora com estrutura similar ao proposto aqui, são de matérias diferentes (tubo de aço e carvão aditado como adsorvente).

3.4 – Procedimentos analíticos das emissões

Abaixo se descreve as condições, procedimentos e equipamentos utilizados nas análises dos inorgânicos, carbonilados e odores.

3.4.1 – Equipamento e condições para análise dos compostos inorgânicos

Neste trabalho, foi utilizado um analisador de gases de combustão modelo Tempest 100. Este equipamento está calibrado pelo seu respectivo fornecedor e apto para uso rotineiro. Os gases avaliados foram: CO, SO₂, NO e NOx. A Tabela 7 relaciona as especificações do aparelho utilizado nos experimentos.

Tabela 7. Especificações dos analisadores empregados.

| Parâmetros medidos | Faixa | Resolução | Precisão |
|---------------------------------------|-------------|-----------|--------------------|
| Monóxido de carbono (CO) | 0-1000 ppm | 1 ppm | < 100 ppm: ± 5 ppm |
| Óxido de Nitrogênio (NO) | 0-1000 ppm | 1 ppm | < 100 ppm: ± 5 ppm |
| Óxido de Nitrogênio (NOx) | 0 – 200 ppm | 1 ppm | < 100 ppm: ± 5 ppm |
| Dióxido de enxofre (SO ₂) | 0-2000 ppm | 1 ppm | < 100 ppm: ± 5 ppm |

As análises dos gases inorgânicos foram realizadas sempre concomitantemente com as coletas das amostras para análises cromatográficas e olfatométricas. O monitoramento da concentração dos inorgânicos é utilizado para verificar as condições do motor. Cada coleta de amostra para análise cromatográfica e olfatométrica só foi realizada após se ter certeza de que os valores de concentração dos inorgânicos estavam constantes, ou seja, motor estava operando em estado estacionário.

3.4.2 - Equipamento e condições de análise dos compostos carbonilados

Para a quantificação dos aldeídos e cetonas foi empregado um cromatógrafo líquido (HPLC), modelo LC-2020 da Shimadzu, com detecção por espectroscopia no Ultravioleta e Visível e arranjo de diodos (PDA). Para a quantificação dos aldeídos e cetonas derivatizados com 2,4-DNPH o comprimento de 360 nm foi empregado. A separação foi realizada utilizando-se uma coluna cromatográfica C18 (4,6 μm , 150 x 2,0 mm) VP-ODS da Shimadzu. O gradiente de acetonitrila e água empregado foi o seguinte: 40 % acetonitrila por 5 minutos; gradiente de 40 % até 100 % de acetonitrila entre 5-20 minutos. Um fluxo de fase móvel de 0,3 mL.min⁻¹ foi utilizado e volume de injeção de 3 μL . A Figura 32 mostra uma foto do HPLC utilizado neste trabalho.

Treze carbonilados foram identificados e quantificados, sendo eles: formaldeído, acetaldeído, acroleína, acetona, propanal, crotonaldeído, butanal, benzaldeído, isovaleraldeído, valeraldeído, o,m,p-tolualdeído, hexanal, 2,5-dimetil benzaldeído (seqüência de picos da

Figura 34). Um padrão cromatográfico da Supelco contendo solução desses carbonilados derivatizados com 2,4-DNPH foi utilizado na qualificação e quantificação desses compostos. As vidrarias utilizadas para construir a curva de calibração externa e diluir os padrões possuem certificação. Um cromatograma, evidenciando a boa separação, do padrão cromatográfico pode ser visto na Figura 33. Primeiro pico do padrão corresponde ao DNPH-Formaldeído, o segundo DNPH-Acetaldeído, o terceiro DNPH-Acroleína, o quatro DNPH-Acetona, o quinto DNPH-Crotonaldeído, e assim sucessivamente para os outros oito carbonilados.

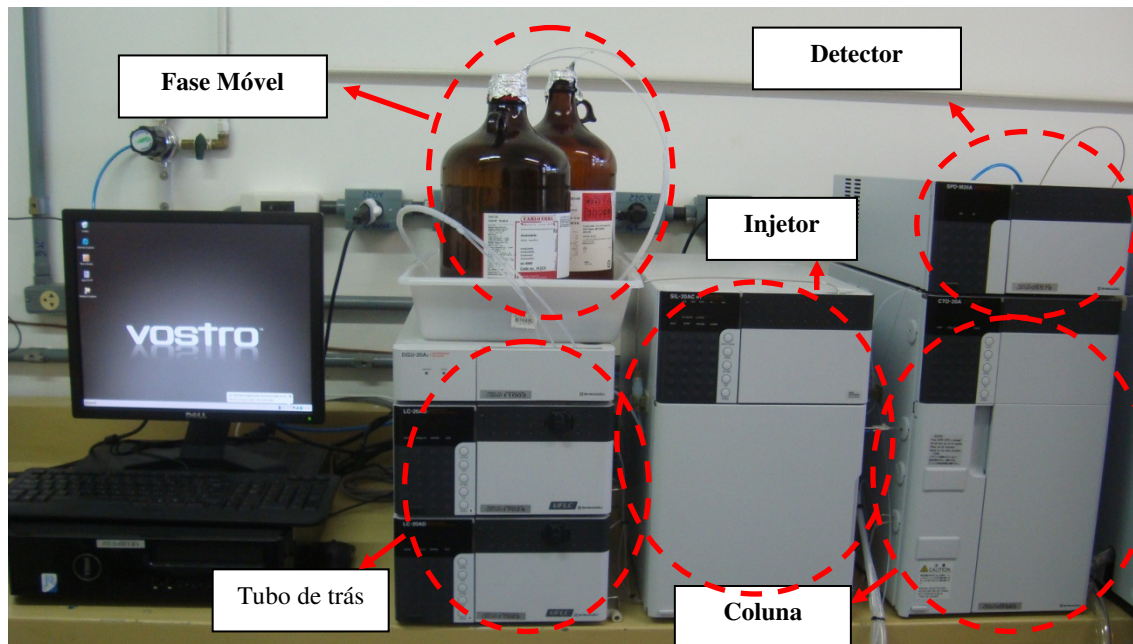


Figura 32. Equipamento utilizado nas análises dos carbonilados: LC-2020 equipado com detector PDA e MS.

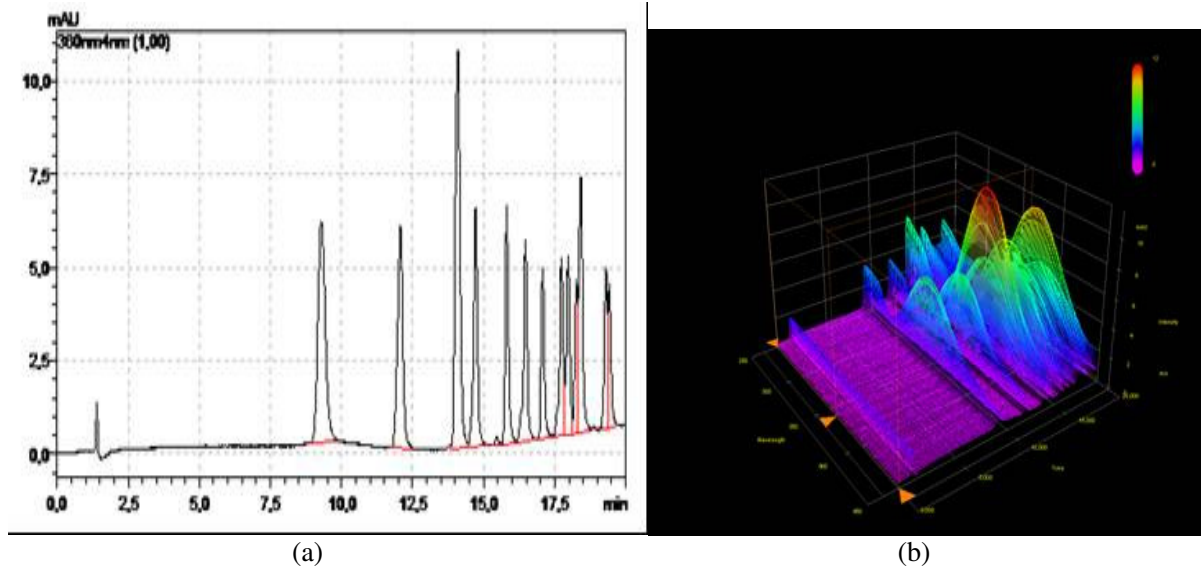


Figura 33. Cromatograma em (a) 2D e (b) 3D para o padrão cromatográfico utilizado.

Utilizando a representação em 3D (tempo de corrida, comprimento de onda e intensidade de absorção) pode-se selecionar o melhor comprimento de onda para as análises quantitativas. Nesse trabalho todas as análises quantitativas foram realizadas utilizando o comprimento de 360 nm, região de maior intensidade nos picos cromatográficos.

3.4.2.1 – Alterações no Método TO-11A

Alternativamente ao detector de arranjo de diodo (PDA) pode-se utilizar, com as condições de fluxo e composição da fase móvel, um detector de espectrometria de massas com atomização por eletrospray (ESI). Comparativamente ao PDA, a espectrometria de massas com electro spray (ESI-MS) tem a capacidade de determinar a massa molar do composto em estudo, além da possibilidade de identificar potências interferências (associação de CO com 2,4-DNPH, por exemplo). Evidentemente que o custo analítico é maior que as análises com PDA, mas a gama de informações obtidas com a análise também aumenta.

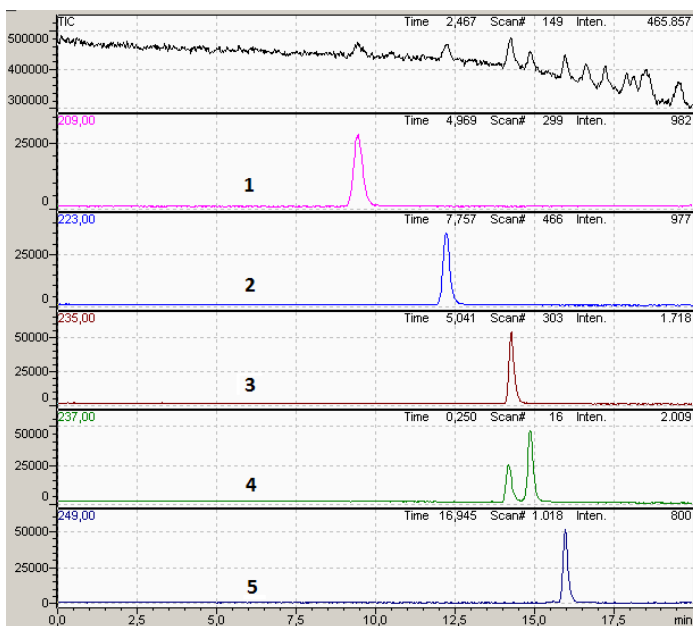


Figura 34. Cromatograma do padrão cromatográfico com detecção por ESI-MS utilizando extração de íons.

Na Figura 34 demonstra-se a extração de íons dos carbonilados derivatizados do cromatograma gerado pela soma total das correntes (TIC). O íon representando na extração 1 é correspondente ao DNPH-Formaldeído, $MM^{14}= 210$; 2) DNPH-Acetaldeído, $MM=224$; 3) DNPH-Acroleína, $MM=236$; 4) DNPH-Acetona, $MM= 238$; 5) DNPH-Crotonaldeído, $MM=250$. As condições de operação do ESI-MS são as seguintes:

Voltagem do capilar: -4,5 kV (ESI-modo negativo);
Temperatura do bloco: 300 °C;
Temperatura DL: 230 °C;
Fluxo do gás de nebulização: 1,5 L/min.;
Voltagem DL: 40 V;
Faixa de massa: 100-400 m/z.

Dessa forma, a metodologia proposta pode ser utilizada para quantificar os carbonilados na exaustão de motores diesel utilizando, além de detector PDA, detector ESI-MS, alternativamente.

3.4.3 – Equipamento e condições para análise olfatométrica

As análises olfatométricas foram realizadas em um equipamento Odile 2000, da marca ODOTECH. O olfatômetro Odile 2000 é um olfatômetro de diluição dinâmica. Nele a diluição se dá até o limite da percepção olfativa por meio da escolha triangular forçada, permitindo avaliar a concentração do odor (múltiplo de LPO)¹⁵ de um composto odorante ou de um odor desconhecido de uma fonte de emissão qualquer.

A determinação da concentração odorante consiste na avaliação do número de diluições da amostra odorante (composto odorante ou odor/odores) necessárias, a fim de obter o limite de percepção dos jurados (LPO de cada jurado). O Odile 2000 dispõe de quatro razões de diluição para apresentação aos jurados: 1,58; 2; 3 e 5. Todavia, o manual do usuário recomenda que seja estabelecido no *software* do equipamento uma diluição menor ou igual a 2, para que a ASTM-E679-91 (ASTM,

¹⁴ Massa Molecular

¹⁵ O LPO é definido pela concentração odorante, que conduz a percepção do odor com uma probabilidade de 0,5, ou seja, a probabilidade em que o corpo de jurados responda positivamente à presença do odor com uma taxa de 50% de resposta positiva.

1997) e EN 13725 (CEN, 2003) sejam contempladas. Essas normas orientaram os procedimentos experimentais para análises por olfatométrie das emissões odorantes provenientes da combustão no diesel. A Figura 35 mostra uma foto do olfatómetro Odile 2000 que foi utilizado em todas as análises das emissões provenientes da combustão dos combustíveis estudados nesse trabalho. A maioria das análises foi realizada utilizando-se jurados certificados.

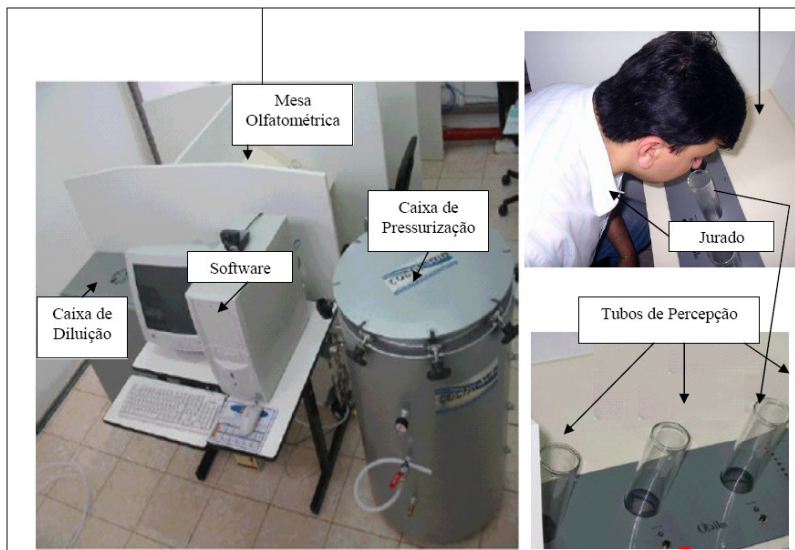


Figura 35. Vista superior do Olfatómetro de diluição dinâmica Odile 2000.

3.5 - Controle de qualidade das análises dos carbonílados

Para que se reduzam as incertezas, é necessário que toda a massa de carbonílados presentes nas emissões seja retida nos cartuchos adsorventes. Dois indicativos de que os carbonílados não estão passando pelos cartuchos sem serem retidos são: a presença do pico cromatográfico do 2,4-dinitrofenilhidrazina (2,4-DNPH) e a detecção do carboníladado derivatizado (hidrazona correspondente) em um segundo cartucho colocado em série ao primeiro. A Figura 36 mostra uma foto contendo os detalhes dessa coleta. Nos testes foram empregados cartuchos Supelco, contendo 350 mg de sílica, impregnados com 2,4-DNPH.

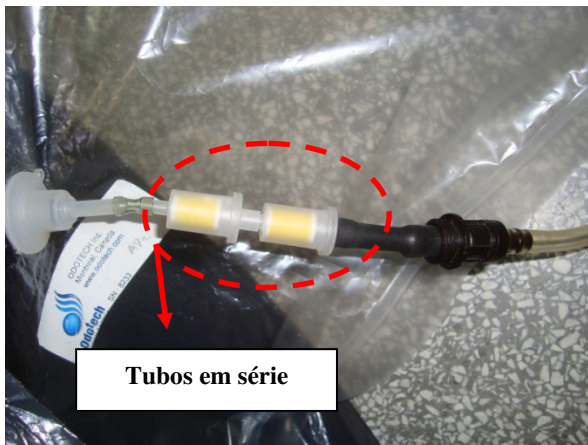


Figura 36. Foto demonstrando como foram feitas as coletas com tubos em série.

A

Figura 37 apresenta os cromatogramas obtidos pela otimização dos volumes amostrados nos cartuchos em série. Nas amostras retidas da exaustão da combustão do S10 a quantidade de compostos no segundo tubo não excedeu, para nenhum cartucho, 5 % da quantidade total de compostos adsorvidos no primeiro tubo (da frente). Este cálculo foi realizado levando-se em conta as áreas cromatográficas de cada um dos cromatogramas (tubo da frente e de trás).

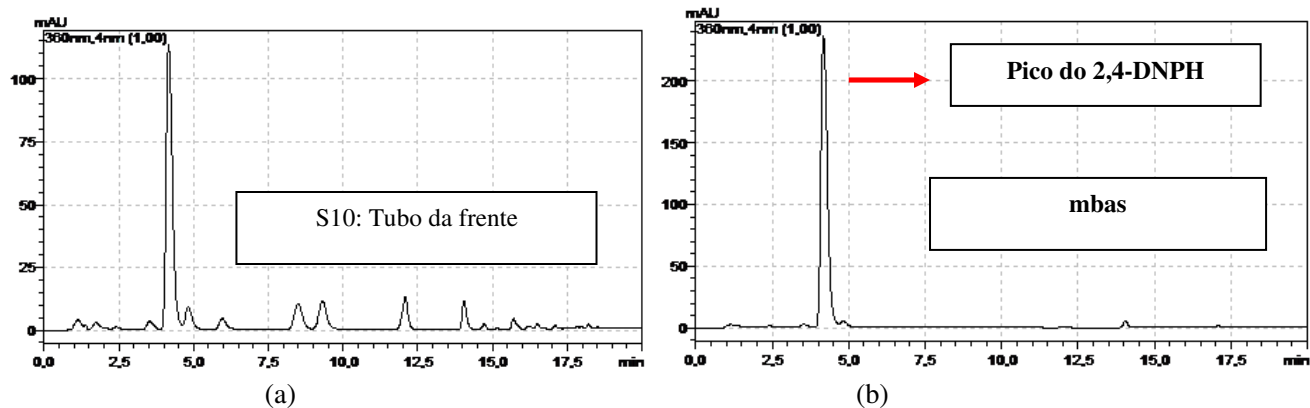


Figura 37. Otimização dos volumes amostrados para quantificação em tubo com adsorventes em série: (a) esquerda, tubo da frente e (b) direita, tubo de trás.

Para quantificação dos carbonilados, foram realizadas calibrações externas com 9 pontos para cada curva de calibração dos compostos. Os coeficientes de correlação (R) apresentaram ótimos ajustes das curvas com os pontos ($R > 0,999$).

O limite de detecção para cada composto foi determinado empregando-se uma curva de calibração em baixas concentrações. Seguindo as recomendações de Ribani *et al.* (2004) considera-se limite de detecção o valor gerado pela multiplicação de 3,3 vezes a estimativa do desvio padrão do coeficiente linear da curva de calibração (s), em baixas concentrações, dividido pelo coeficiente angular da curva (S). Os limites de detecção para formaldeído, acetaldeído, acroleína, acetona, propanal, crotonaldeído, butanal, benzaldeído, isovaleraldeído, valeraldeído, o,m,p-tolualdeído, hexanal, 2,5-dimetil benzaldeído, foram respectivamente, $0,01 \mu\text{g.mL}^{-1}$; $0,01 \mu\text{g.mL}^{-1}$; $0,02 \mu\text{g.mL}^{-1}$; $0,01 \mu\text{g.mL}^{-1}$; $0,02 \mu\text{g.mL}^{-1}$; $0,01 \mu\text{g.mL}^{-1}$; $0,02 \mu\text{g.mL}^{-1}$; $0,01 \mu\text{g.mL}^{-1}$; $0,02 \mu\text{g.mL}^{-1}$; $0,03 \mu\text{g.mL}^{-1}$; $0,01 \mu\text{g.mL}^{-1}$; $0,02 \mu\text{g.mL}^{-1}$ e $0,03 \mu\text{g.mL}^{-1}$. Esses resultados são obtidos nas soluções de acetonitrila provenientes da eluição dos cartuchos.

O limite de quantificação, também seguindo a mesma recomendação de Ribani *et al.* (2004) é definido como 10 vezes a estimativa do desvio padrão do coeficiente linear da curva de calibração, em baixas concentrações, dividido pelo coeficiente angular da curva. Os limites de quantificação para formaldeído, acetaldeído, acroleína, acetona, propanal, crotonaldeído, butanal, benzaldeído, isovaleraldeído, valeraldeído, o,m,p-tolualdeído, hexanal, 2,5-dimetil benzaldeído, foram respectivamente, $0,04 \mu\text{g.mL}^{-1}$; $0,04 \mu\text{g.mL}^{-1}$; $0,07 \mu\text{g.mL}^{-1}$; $0,04 \mu\text{g.mL}^{-1}$; $0,05 \mu\text{g.mL}^{-1}$; $0,04 \mu\text{g.mL}^{-1}$; $0,06 \mu\text{g.mL}^{-1}$; $0,04 \mu\text{g.mL}^{-1}$; $0,07 \mu\text{g.mL}^{-1}$; $0,10 \mu\text{g.mL}^{-1}$; $0,04 \mu\text{g.mL}^{-1}$; $0,05 \mu\text{g.mL}^{-1}$ e $0,08 \mu\text{g.mL}^{-1}$.

A fim de verificar a qualidade das curvas de calibração, injetou-se um padrão cromatográfico que continha uma concentração intermediária na faixa de concentração da curva de calibração. Este padrão foi lido como amostra para verificar se a concentração determinada era diferente daquela do padrão. Os resultados não apresentaram diferenças maiores que 2 % para nenhum carbonilado.

4. Resultados e Discussão

O impacto das emissões dos motores diesel no ar atmosférico depende, entre outros fatores, do combustível utilizado e da tecnologia empregada na construção do motor. As reduções nas emissões veiculares requerem mudanças na composição do diesel, melhoria na tecnologia relacionada ao desenvolvimento de motores e tratamentos após a combustão. Entretanto, alterações na composição dos combustíveis têm se mostrado a alternativa mais rápida e efetiva na redução de poluentes (Guariero *et al.*, 2009). Vários fatores devem ser considerados quando se escolhe um combustível alternativo ao diesel, ou utilizam-se aditivos, como; emissões, consumo, disponibilidade do combustível, durabilidade do motor, entre outros fatores. A interpretação da influência desses fatores sobre as emissões é complexa e gera extensa discussão na comunidade científica da área.

Nesta seção são discutidos e apresentados resultados relativos à influência dos aditivos sobre as emissões atmosféricas em motor diesel. Toda a discussão está voltada para o entendimento dos fatores ou propriedades que os aditivos oferecem à combustão do óleo diesel e que reduzem, ou não, a emissão odorante na exaustão. A seção está dividida em quatro partes assim nomeadas: Avaliações dos inorgânicos; Avaliações dos carbonilados; Avaliações olfatométricas; e Análise comparativa. Em todas as seções busca-se discutir e mensurar a relação entre inorgânicos, carbonilados e concentração odorante.

4.1 – Avaliações dos inorgânicos

Diversas propriedades do combustível influenciam a emissão em motores diesel. Diferentemente de motores à gasolina, em que a combustão se inicia em local bem definido pela centelha, a combustão em motores diesel se inicia com diversos núcleos de ignição em diferentes locais da câmara de combustão. A relação de ar e combustível (A/C) é variável ao longo de toda a câmara de combustão devido a diferentes graus de mistura entre ar e combustível.

A presença ou não de oxigênio é outro fator que altera essa relação. Os aditivos podem influenciar ao longo de todo o processo de combustão, desde o atraso de ignição até a exaustão dos gases. Todo o conjunto de processos físicos e químicos envolvidos na combustão e influenciados diretamente pelas propriedades dos aditivos (viscosidades, número de cetano, calor de combustão, quantidade de oxigênio, etc) são determinantes na emissão de poluentes atmosféricos por motores diesel.

Em linhas gerais, um aditivo contendo um número de cetano elevado irá gerar uma redução no atraso de ignição, ou seja, irá facilitar o início do processo de combustão. Redução no atraso de ignição irá reduzir também a fase de combustão rápida da pré-mistura A/C, gerando uma liberação mais branda de energia dentro da câmara de combustão. Liberação branda de energia está relacionada ao não “acúmulo” de combustível na câmara de combustão. Quando o atraso de ignição é grande, elevada quantidade de combustível é acumulada na câmara de combustão do motor, gerando elevados picos de temperatura logo após o início da combustão. Os picos de temperatura, portanto, dentro da câmara, tenderão a ser menores quando se utiliza um aditivo com alto número de cetano.

No entanto, outras propriedades também podem influenciar o atraso de ignição. Aditivos que apresentam elevados valores de calor latente irão requerer uma grande quantidade de energia para vaporizarem na câmara de combustão e contribuirão para que o processo de combustão não alcance temperaturas tão elevadas quanto aquelas do combustível de referência, puro. Esse processo de vaporização pode reduzir a temperatura na câmara e com isso aumentar o atraso de ignição. Esse comportamento é descrito no trabalho de Ying *et al.* (2006) que avalia a influência de diferentes proporções de dimetil éter (DME) (10, 20 e 30 % v/v) sobre as emissões de motores diesel. Qi *et al.* (2011, *in press*) avaliaram o efeito de combustível contendo 5 % v/v de dietil éter (DEE) sobre o atraso de ignição. Em concordância com o estudo para DME, nesse estudo o atraso de ignição também foi aumentado. Os resultados desses autores têm grande similaridade com os obtidos nesse trabalho para o dietil éter (DEE), levando-se em conta a pressão média efetiva (PME).

A emissão de CO, como pode ser visto na

Figura 38, teve um significativo aumento pela adição de DEE, mesmo para baixas proporções (5 % v/v). Maiores proporções de DEE não foram empregadas pelo fato do motor ter apresentado nítida deficiência em operar com esses combustíveis contendo mais DEE. Nesse trabalho, o atraso de ignição não foi mensurado. Entretanto, como o único fator alterado foi a formulação dos combustíveis (mantendo a bomba de combustível e injetor nas mesmas condições), pode-se estimar as alterações que as formulações causaram no atraso de ignição.

O provável aumento no atraso de ignição para as formulações contendo DEE pode ser explicada pela vaporização desse aditivo na mistura. Essa vaporização, devido ao elevado calor latente desse composto, gera uma redução na temperatura do *spray* do combustível na

câmara. Menores temperaturas na câmara, relativamente ao combustível S10, favorecem a combustão incompleta e, conseqüentemente, o aumento na emissão de CO.

Outra característica importante a ser avaliada nos combustíveis é quantidade de energia, na forma de calor, liberada no processo de combustão. Aditivos que apresentam uma elevada liberação de energia durante o processo de combustão tendem a aumentar a temperatura da câmara e reduzir as regiões de misturas pobres (A/C) da chama de combustão. Em contrapartida, aditivos que liberam pouco calor tendem a reduzir a temperatura na câmara de combustão, comparativamente a combustão do óleo diesel de referência. Assim como foi observado por Guarieiro *et al.* (2009) e Di *et al.* (2009), baixa temperatura na câmara gera elevada emissão de CO.

Dessa forma, visando avaliar a liberação de energia durante o processo de combustão de óleo diesel aditivado, a relação entre entalpia de combustão dos aditivos puros, mesmo a 25 °C, e a emissão de CO para as formulações, com 5 % v/v, é um importante parâmetro a ser avaliado na formação desse poluente. A Figura 39 relaciona a entalpia de combustão dos aditivos e a emissão de CO na combustão das formulações contendo esses aditivos. Percebe-se que aditivos com menor entalpia de combustão geraram as maiores emissões de CO, como é o caso do DEE, TERC, HEPT e MEA. Além disso, esses aditivos ainda apresentam baixo número de cetano, o que favorece o aumento no atraso de ignição. O aditivo CET foi único aditivo que apresentou menor emissão de CO, indicando uma combustão mais completa. Esse aditivo apresenta elevado número de cetano, baixo entalpia de vaporização e elevada entalpia de combustão (Tabela 6).

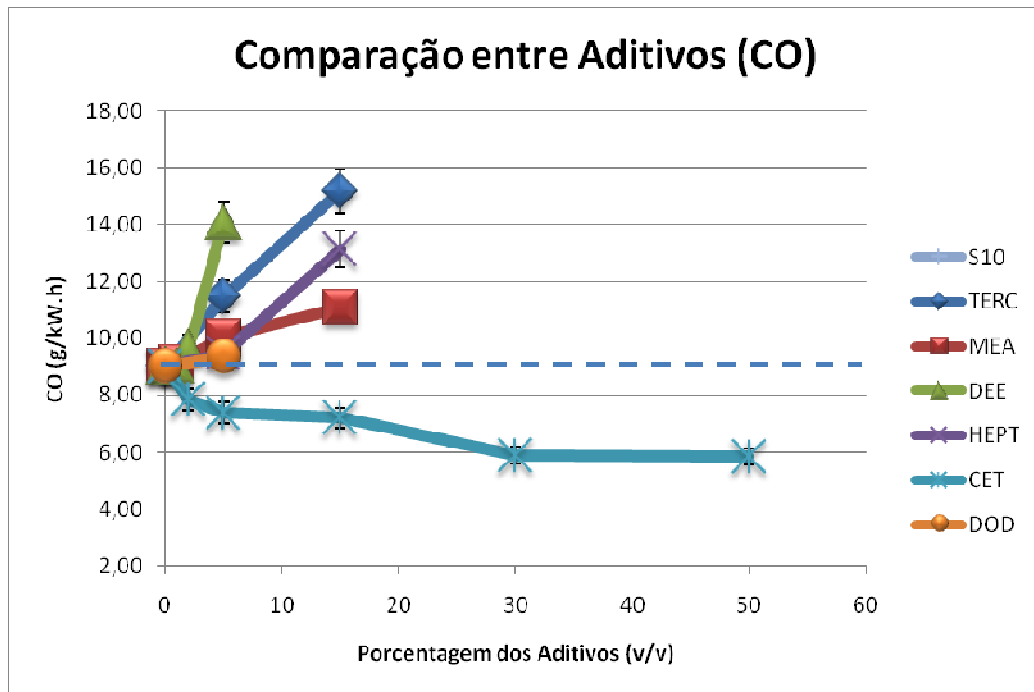


Figura 38. Variação média (n=15)¹⁶ das emissões de CO para diferentes aditivos. A linha tracejada representa os valores para o S10, combustível de referência.

¹⁶ n = número de replicatas.

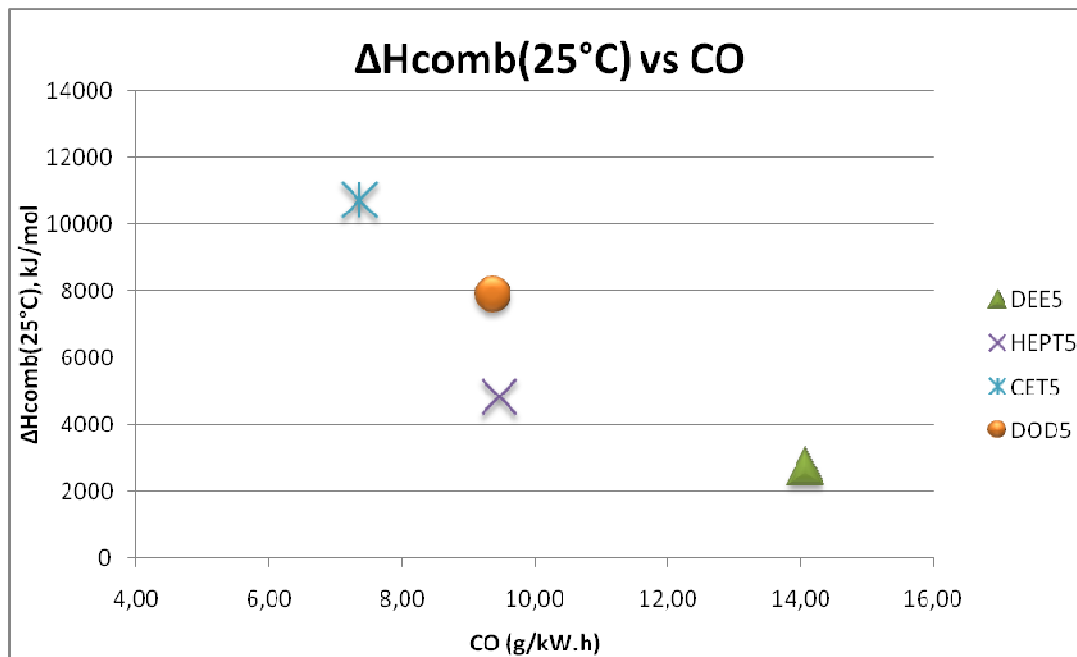


Figura 39. Relação entre a emissão de CO e entalpia de combustão para diferentes aditivos (5 % v/v).

A alta viscosidade é ótima para a lubrificação do motor, mas prejudica a vaporização e dificulta o processo de combustão (Di, Cheung e Huang, 2009). Esse é o caso do aditivo DOD, que possui uma elevada viscosidade. Mesmo numa proporção baixa desse aditivo, < 5 % v/v, a combustão mostrou-se prejudicada pela sua presença no combustível. Além disso, esse aditivo necessita de elevada energia para ser vaporizado (elevada entalpia de vaporização), o que reduz, provavelmente, a temperatura na câmara de combustão, comparativamente ao óleo diesel referência. Outra questão importante é que, devido à baixa solubilidade desse aditivo no diesel, a formulação apresentou a presença de partículas, que prejudicaram o processo de injeção do combustível.

A formação de óxidos de nitrogênio é relacionada a altas temperaturas na câmara. Conforme estudos prévios de Canakci (2007) e Peng *et al.* (2006), temperatura mais baixa na câmara de combustão reduz a emissão de óxidos de nitrogênio. No caso das emissões de NO e NO_x, apresentadas nas Figuras 40 e 42, respectivamente, a presença de DEE, TERC, MEA, HEPT e DOD no óleo diesel S10 reduziu, consideravelmente, as emissões desses poluentes. Provavelmente, na combustão das formulações contendo esses aditivos a temperatura na câmara foi menor do que aquela gerada na combustão do óleo diesel puro. Esse comportamento está em concordância com os valores de CO, os quais sugerem menor temperatura na câmara para a combustão dessas formulações.

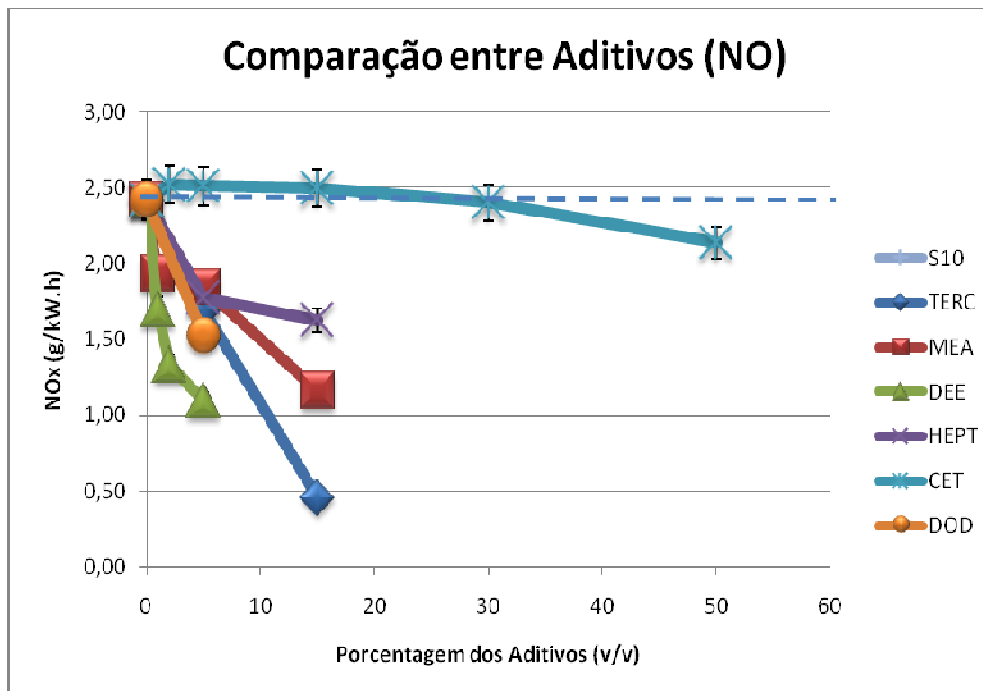


Figura 40. Variação média (n=15)¹⁷ das emissões de NO para diferentes aditivos. A linha tracejada representa os valores para o S10, combustível de referência.

¹⁷ n = número de replicatas.

As emissões dos óxidos de nitrogênio também são significativamente influenciadas pelo calor de combustão dos combustíveis. Como discutido anteriormente, um combustível que libera uma menor quantidade de energia durante a combustão irá, conseqüentemente, produzir menores temperaturas dentro da câmara de combustão. Dessa forma, analisando a Figura 41, percebe-se que aditivos com menor entalpia de combustão apresentaram menor emissão de NO_x (mesmo comportamento para NO).

O aditivo CET não apresentou significativas mudanças na emissão de NO e NO_x em relação ao S10, como pode ser visto nas Figuras 40 e 42, em baixas quantidades (<15%). Esse comportamento indica que esse aditivo manteve a temperatura na câmara de combustão. Entre os aditivos empregados, o CET é o que apresenta o menor valor de entalpia de vaporização. Dessa forma, esse aditivo, entre os estudados nesse trabalho, é o que necessita da menor quantidade de energia para que o líquido injetado na câmara passe para o estado vapor, considerando a mesma massa. Esse fenômeno contribui para se manter a elevada a temperatura na câmara e favorecer as reações de formação dos óxidos de nitrogênio.

O CET tem um elevado número de cetano e excelentes características para a auto-ignição. Dessa forma, o atraso de ignição, provavelmente, é curto e a região de combustão rápida é menor que aquela do óleo diesel puro (Teng *et al.*, 2003; Ying *et al.*, 2005). Esse processo gera uma pressão e temperatura máximas no cilindro menores que aquelas encontradas na combustão do S10, o que ocasiona menor formação de óxidos de nitrogênio quando esta parafina é adicionada em elevadas proporções (>30%).

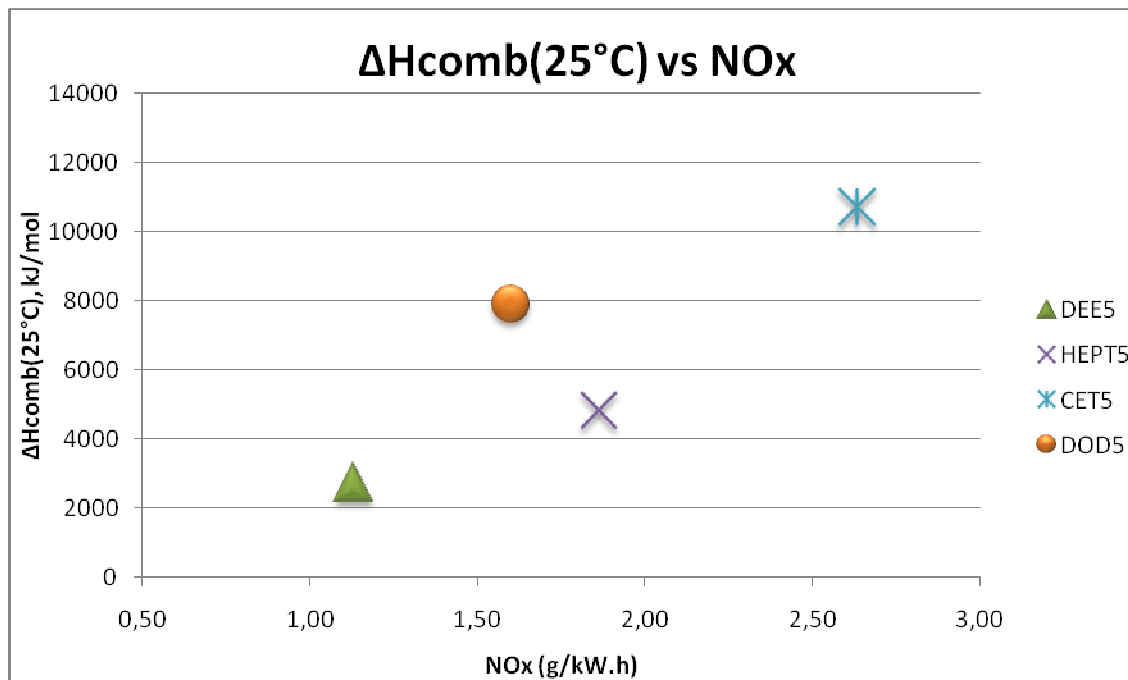


Figura 41. Relação entre a emissão de NO_x e entalpia de combustão para diferentes aditivos (5 % v/v)

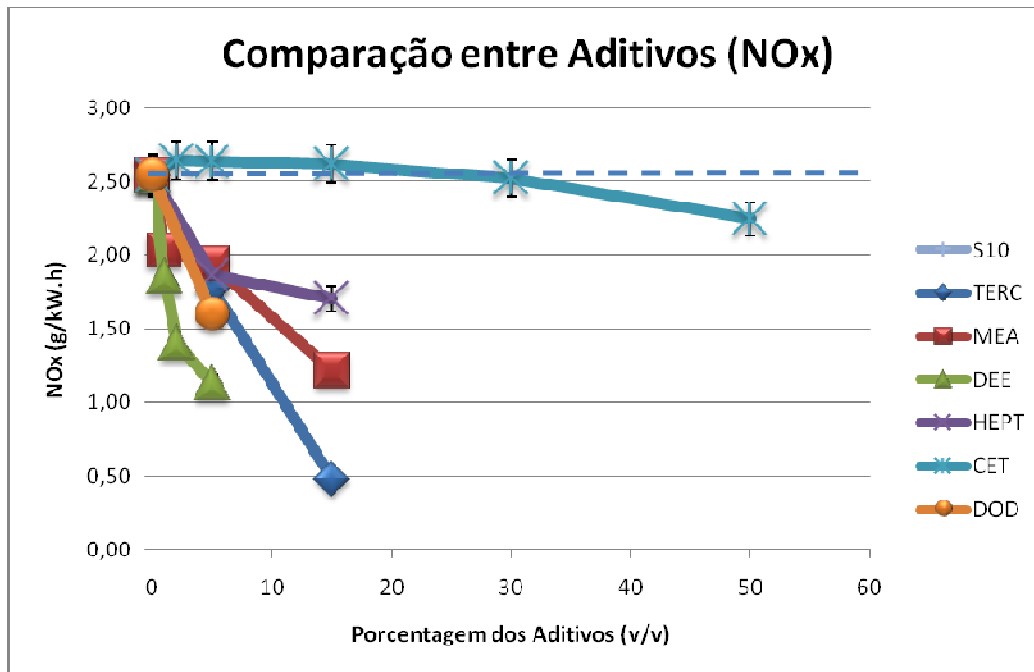


Figura 42. Variação média (n=15)¹⁸ das emissões de NO_x para diferentes aditivos. A linha tracejada representa os valores para o S10, combustível de referência.

¹⁸ n = número de replicatas.

De forma geral, os aditivos TERC, MEA, DEE, HEPT e DOD, em maior ou menor proporção, mostram uma “aparente” baixa qualidade de ignição nas condições do experimento. Todos apresentaram uma elevada emissão de CO, indicando baixa temperatura na câmara e incompleta combustão em relação do óleo diesel puro. A redução de temperatura, entretanto, reduziu a emissão dos óxidos de nitrogênio o que gera um benefício ambiental pela utilização desses aditivos. Além disso, como pode ser visto na Figura 43, em geral, esses aditivos geraram um consumo específico elevado em relação ao S10, embora o desvio padrão mostrou-se elevado. O motivo que justifica esse comportamento é o não monitoramento automático do consumo do combustível, apenas avaliação visual da variação da massa, utilizando uma balança analítica, de combustível consumido.

O aditivo CET foi o único a se mostrar atrativo considerando-se o objetivo de reduzir os odores. Essa parafina, devido ao alto número de cetano, entre outras propriedades, reduz significativamente a emissão de CO, mesmo em baixas proporções (5 % v/v). Essa redução está relacionada, provavelmente, ao curto período de atraso de ignição gerado pela adição desse aditivo. Esse curto período de atraso proporciona um período maior para que as reações de oxidação ocorram na câmara. Em rotações elevadas, como é caso do experimento (3600 rpm), considerando um motor super quadrado¹⁹, o adiantamento no início da ignição pode ser um fator preponderante para o melhoramento na qualidade da emissão.

Alem disso, a redução no atraso de ignição, para esse aditivo, vem acompanhado por uma elevada quantidade de energia liberada pela combustão e baixo calor latente, o que mantém a temperatura na câmara de combustão elevada, comparativamente as demais formulações. Entretanto, provavelmente, a temperatura na câmara não foi maior que aquela gerada pela combustão do S10, já que as emissões de óxidos de nitrogênio foram similares para o combustível contendo CET. A emissão de CO, por outro lado, foi menor, indicando combustão mais completa do combustível e uma possível redução dos compostos orgânicos, potencialmente, odorantes.

A Tabela 8 relata os valores de emissão regulamentada em duas unidades, fator de emissão (g/kW.h) e proporção (ppm_v), para o óleo diesel puro S10 e as diferentes formulações aditivadas que foram estudas utilizando análises de carbonilados e olfatométricas.

¹⁹ Curso menor que o diâmetro do cilindro.

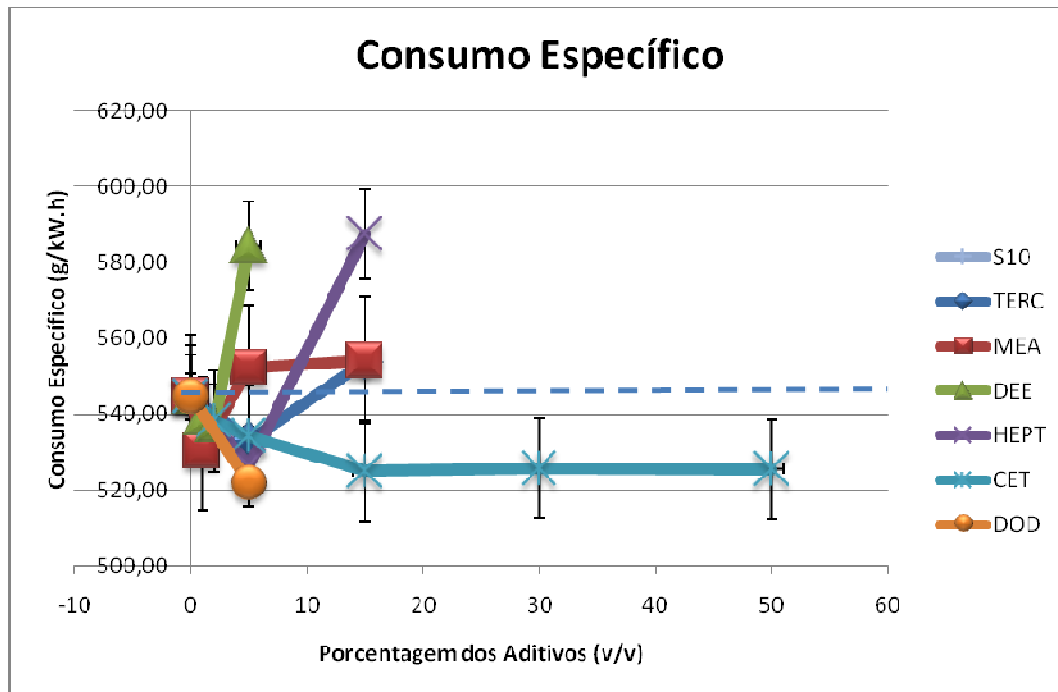


Figura 43. Consumo específico para diferentes proporções dos aditivos ($n=15$)²⁰. A linha tracejada representa os valores para o S10, combustível de referência.

²⁰ n = número de replicatas.

Tabela 8. Emissão de compostos regulamentados para S10, MEA15, TERC5, TERC15 e CET30.

| | S10 | MEA15 | TERC5 | TERC15 | CET30 |
|------------------------------------|------------|--------------|--------------|---------------|--------------|
| (g/kW.h) | | | | | |
| CO | 9,02±0,54 | 11,10±0,35 | 11,48±0,36 | 15,19±1,39 | 5,89±0,72 |
| NO | 2,42±0,27 | 1,16±0,06 | 1,69±0,09 | 0,46±0,11 | 2,40±0,26 |
| NOx | 2,54±0,29 | 1,22±0,06 | 1,77±0,10 | 0,48±0,12 | 2,52±0,28 |
| (ppm_v) | | | | | |
| CO | 492± 28 | 604±19 | 604±19 | 800±73 | 317±39 |
| NO | 132±14 | 63±3 | 89±5 | 24±6 | 129±14 |
| NOx | 138±15 | 66±3 | 93±6 | 25±6 | 135±15 |
| Consumo Específico (g/kW.h) | 544±12 | 554±46 | 533±20 | 553±23 | 525±44 |

Os resultados demonstram que a formulação contendo o aditivo CET apresentou menor consumo específico entre todas as formulações. Ambientalmente esse combustível demonstra consideráveis benefícios já que seu consumo é inferior ao combustível de referência e reduz as emissões de CO para a produção da mesma quantidade de potência do motor.

4.2 – Avaliações dos carbonilados

Treze compostos carbonilados foram identificados e quantificados na exaustão do motor diesel utilizando como combustíveis o óleo diesel S10, MEA15, TERC5, TERC15 e CET30. As análises dos carbonilados foram realizadas concomitantemente com as análises olfatométricas. Portanto, avaliou-se a emissão de carbonilados sempre que uma análise olfatométrica foi realizada. Foram realizados quatro experimentos, independentes entre si, em que se determinou a emissão dos carbonilados nas emissões do combustível puro e aditivado (S10 e MEA15; S10 e TERC5; S10 e TERC15; S10 e CET30). Como a variação do perfil de emissão dos carbonilados é extremamente dependente das condições de operação, os experimentos foram realizados sempre de forma comparativa, evitando erros relacionados ao desgaste e erros aleatórios.

Para todos os grupos de análises o composto formaldeído, acetaldeído, acroleína e acetona são reconhecidamente os carbonilados emitidos em maior quantidade na combustão do óleo diesel e das formulações aditivadas. Esse comportamento também é observado em experimentos de outros autores (Shi *et al.*, 2006; Guarieiro *et al.*, 2008; Machado Corrêa e Arbilla, 2008; Guarieiro *et al.*, 2009). Dentro desse grupo, formaldeído e acetaldeído são dominantes (Pang *et al.*, 2008; Di, Cheung e Huang, 2009).

O formaldeído é um produto intermediário na combustão do óleo diesel (Roy, 2006; Roy, Murari Mohon, 2008; Di, Cheung e Huang, 2009). Roy (2006) sugere que a formação de formaldeído é maior sobre condições de menor temperatura e regiões da câmara muito pobres de combustível. Esse fenômeno é observado analisando os dados das Figuras 40, 42, 44, 46 e 48. As emissões de NO e NOx são menores para as formulações contendo o aditivo TERC que indica menor temperatura na câmara de combustão que aquelas observadas para o aditivo MEA. As emissões de formadeído foram maiores para as formulações contendo TERC que aquelas do MEA, indicando uma relação entre temperatura da câmara e carbonilados. Um comportamento inverso foi

observado para CO, ou seja, menor temperatura maior emissão de CO e carbonilados.

A Figura 44 mostra o perfil de emissão para o motor utilizando dois tipos de óleo combustível (S10 e MEA15). Os resultados estão em concordância com estudos prévios de (Roy, 2006; Di, Cheung e Huang, 2009; Guarieiro *et al.*, 2009; Song *et al.*, 2010). Nas condições de operação do motor, pressão média efetiva de 0,130 MPa²¹, percebe-se que para a grande maioria dos carbonilados estudados a emissão foi maior utilizando-se o combustível MEA15. Analisando o gráfico da Figura 44, destaca-se a diferença na emissão do acetaldeído quando se utiliza S10 e MEA15. Para o primeiro combustível a emissão ficou na faixa de 4,0 ppm_v, enquanto que para o segundo 6,0 ppm_v, cerca de 50 % maior. O aumento do acetaldeído, provavelmente, está diretamente relacionado à combustão incompleta do acetato de 2-metoxietila (MEA). A estrutura desse composto ($\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$) apresenta duas partes contendo uma seqüência de dois carbonos ligados terminalmente ao oxigênio. A oxidação parcial desse tipo de estrutura leva a formação de acetaldeído, o que explica a emissão proeminente desse carbonilado para a formulação contendo MEA (relação de 1 formaldeído para 2 acetaldeído).

²¹ Pode ser definida como: pressão hipotética constante que seria necessária no interior do cilindro, durante o curso de expansão, para desenvolver uma potência igual à potência no eixo. A pressão média efetiva é uma variável muito expressiva no julgamento da eficácia com que um motor tira proveito do seu tamanho (cilindrada), sendo, por isso, muito usada para fins de comparação entre motores.

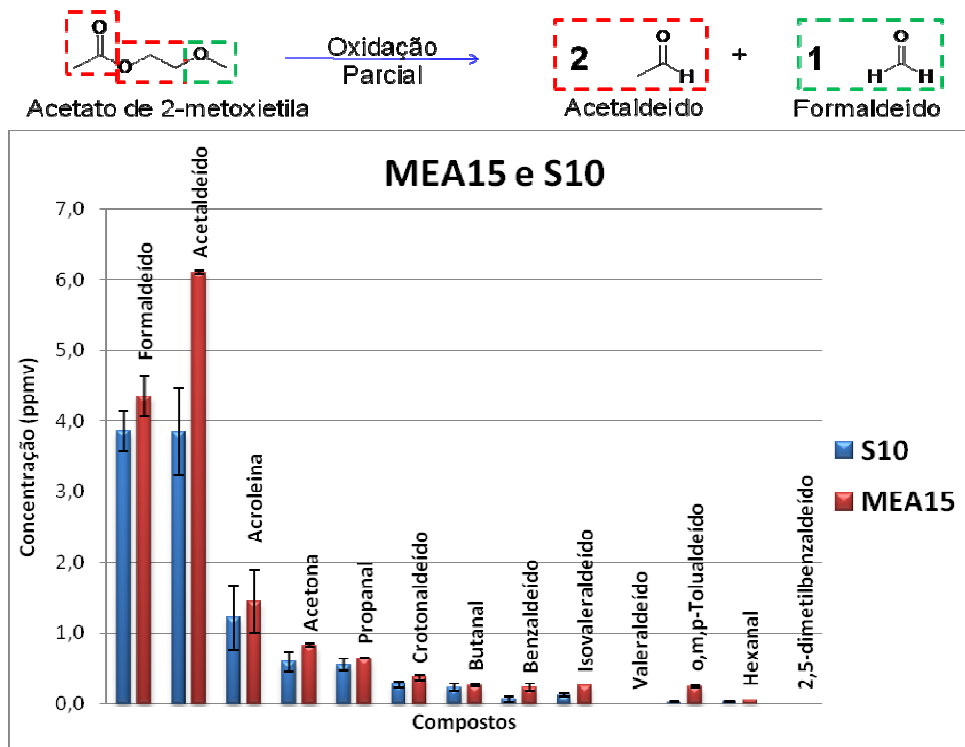


Figura 44. Proporção média (n=3) e desvio-padrão (95% de confiança) dos carbonilados emitidos utilizando-se S10 e MEA15 como combustível.

A Figura 45 demonstra a porcentagem relativa de cada carbonilado na emissão do S10 e do MEA15. O formaldeído e acetaldeído apresentaram, praticamente, a mesma proporção na emissão do S10 (35,7 %, contra 35,6 % de acetaldeído). Acetaldeído foi o carbonilado mais abundante na emissão do MEA15 (41,3% para 29,4% de formadeído). Percebe-se que a adição do aditivo MEA, nas condições de operação, induz ao aumento na emissão de carbonilados na exaustão do motor. Esse aumento se deve, provavelmente, a combustão incompleta da formulação MEA15, comparativamente ao óleo diesel S10.

As porcentagens de acroleína, acetona e propanal na emissão do S10 são, respectivamente, 11,3, 5,4 e 5,1. Já para MEA as porcentagens das emissões desses compostos são de 9,8, 5,6 e 4,3. Os demais compostos representam 6,9 e 9,6 para S10 e MEA15, respectivamente. Portanto, esses três compostos, juntamente com formaldeído e acetaldeído, são os carbonilados mais significativos na exaustão de motor diesel, detectados nessa pesquisa.

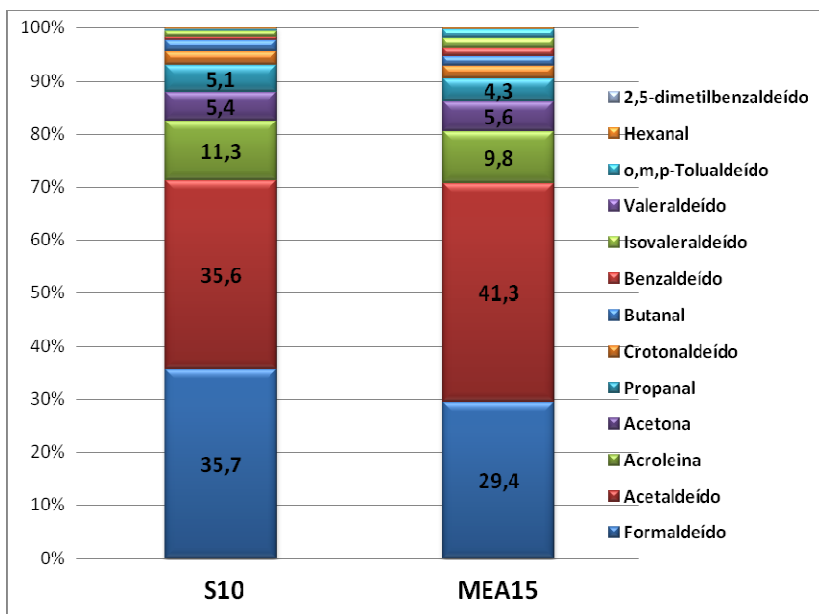


Figura 45. Porcentagem relativa da emissão dos carbonilados na emissão do S10 e MEA15.

O perfil de emissão dos carbonilados para a emissão dos combustíveis S10 e TERC5 é mostrado na Figura 46. Percebe-se que o perfil foi similar para ambos os combustíveis, com exceção de um aumento na emissão de formaldeído. Um aumento, relativamente pequeno, na emissão de formaldeído, acetaldeído e acroleína pode ser verificado nas emissões do TERC5. Para o S10 as emissões desses compostos foram, respectivamente: 5,14 ppm_v; 4,20 ppm_v e 0,55 ppm_v. Já para TERC5, as emissões para esses mesmos compostos foram as seguintes: 6,22 ppm_v; 4,49 ppm_v e 0,84 ppm_v. Esses aumentos correspondem 21 % para formaldeído, 6,9 % para acetaldeído e 52,7 % para acroleína. Os demais carbonilados tiveram praticamente a mesma concentração na emissão para ambos os combustíveis.

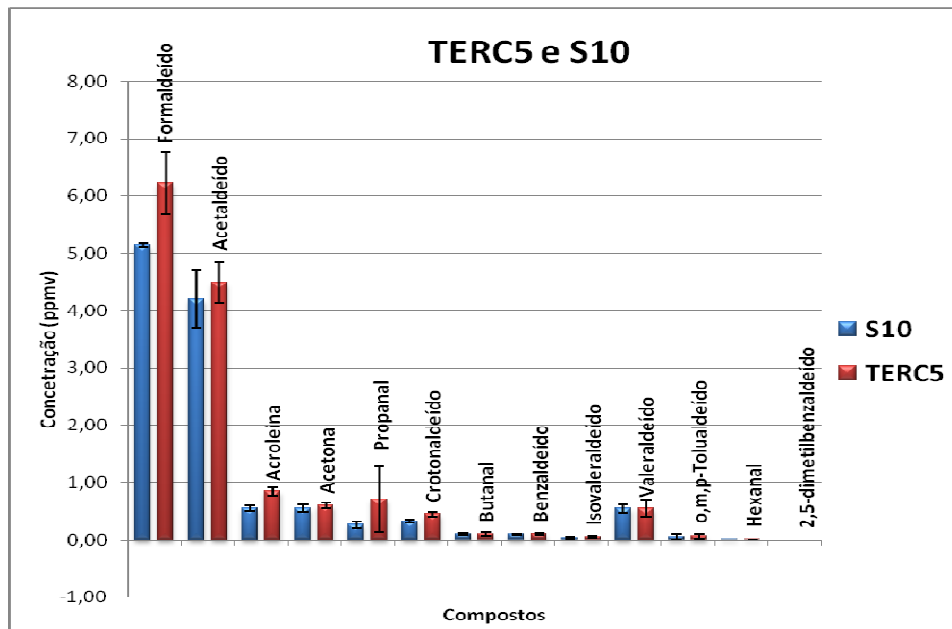
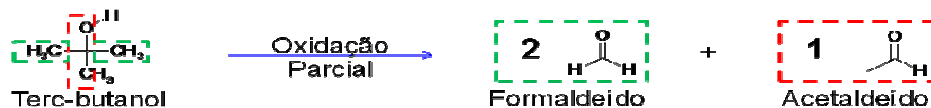


Figura 46. Proporção média (n=3) e desvio-padrão (95% de confiança) dos carbonilados emitidos utilizando-se S10 e TERC5 como combustível.

A porcentagem relativa dos carbonilados para os combustíveis S10 e TERC5 também apresentou relativa similaridade. Como se pode observar na

Figura 47, a porcentagem de formaldeído para o S10 é de 43,3 % e para TERC5 43,9 %. Similaridade na emissão do acetaldeído também foi observada (35,5 % para S10 e 31,7 % para TERC5). Entre os cinco primeiros carbonilados, o propanal foi o que apresentou maior diferença entre a porcentagem no S10 e TERC5. Entretanto, um elevado desvio-padrão (barras verticais) foi encontrado para a determinação desse composto na emissão de TERC5.

As similaridades nas emissões de S10 e TERC5 justificam-se pela baixa concentração do terc-butanol na formulação do TERC5 (5 % v/v). A baixa proporção desse aditivo não alterou significativamente as emissões dos carbonilados como foi observado para as demais formulações estudadas. A emissão dos carbonilados totais para o S10 e TERC4 foi de, respectivamente, 11,85 e 14,17 ppm_v (carbonilados totais de S10 para esse experimento). Esses valores geram um valor de aumento de carbonilados totais de 19,6 % nas emissões do TERC5 em relação ao S10. O mesmo cálculo realizado para a emissão de CO resulta um aumento de 27,2 %. Dessa forma, percebe-se que um aumento na emissão de CO está relacionado com aumento na emissão de carbonilados totais. O mesmo comportamento é observado para os aditivos MEA15 e TERC15, com diferentes proporções de aumento.

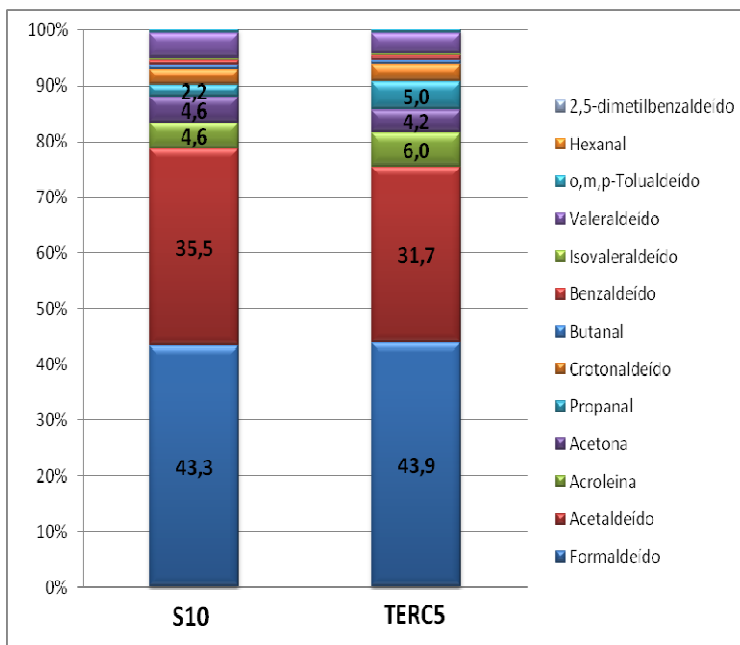


Figura 47. Porcentagem relativa da emissão dos carbonilados na emissão do S10 e TERC5.

Entre as formulações MEA15, TERC5 e TERC15 a última foi a que demonstrou maior aumento na emissão de CO, respectivamente, 23,1 %, 27,3 % e 68,4 %. Essa formulação de óleo diesel também foi a que demonstrou maior diferença no perfil de emissão dos carbonilados, como pode ser visto na Figura 48. Percebe-se claramente que quando se utilizou esse aditivo, as emissões de formaldeído foram bem maiores que aquelas verificadas para o óleo diesel puro (aumento de mais de 400 %). As emissões de acetaldeído, acroleína e acetona também foram significativamente maiores para o TERC15, respectivamente, 97,1 %, 115,1 % e 102,2 %. Os demais carbonilados demonstraram uma emissão similar para a combustão do S10 e TERC15. A explicação para esse perfil, provavelmente, está relacionada à estrutura química desse aditivo. Pela oxidação parcial do terc-butanol ((CH₃)₃OH) forma-se, estequiometricamente, duas moléculas de formaldeído para uma de acetaldeído (comportamento inverso ao observado para o MEA). Essa característica explica o perfil apresentado também para as emissões no TERC5 (Figura 46).

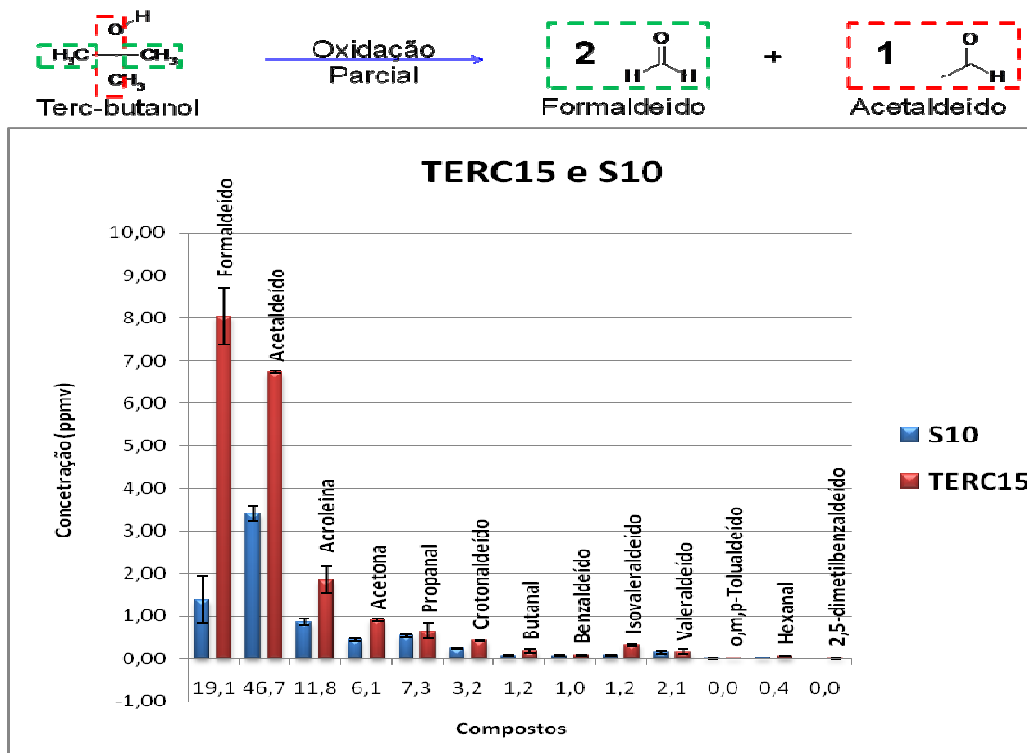


Figura 48. Proporção média (n=3) e desvio-padrão (95% de confiança) dos carbonilados emitidos utilizando-se S10 e TERC15 como combustível.

A porcentagem relativa dos carbonilados para o S10 e TERC15 pode ser vista na Figura 49. Percebe-se que a porcentagem é significativamente diferente para as emissões utilizando esse aditivo. As emissões de formaldeído para o S10 nesse experimento mostraram baixa proporção. Provavelmente, fatores relativos à admissão de combustível para o S10 são responsáveis por este comportamento.

Em linhas gerais, a porcentagem de carbonilados observada para o combustível TERC15 foi muito similar àquelas do TERC5,

Figura 47 e Figura 49. Respeitadas as diferenças nas proporções, a porcentagem relativa na emissão de formaldeído e acetaldeído para esses dois combustíveis ficaram na faixa de 40 % e 30 %, respectivamente. Entretanto, as proporções desses dois poluentes apresentaram um grande aumento para o TERC15 em relação ao TERC5, 22,7 % e 49,7 %, respectivamente. Acroleína e acetona apresentaram um aumento de 120,2 % e 51,2 %, respectivamente.

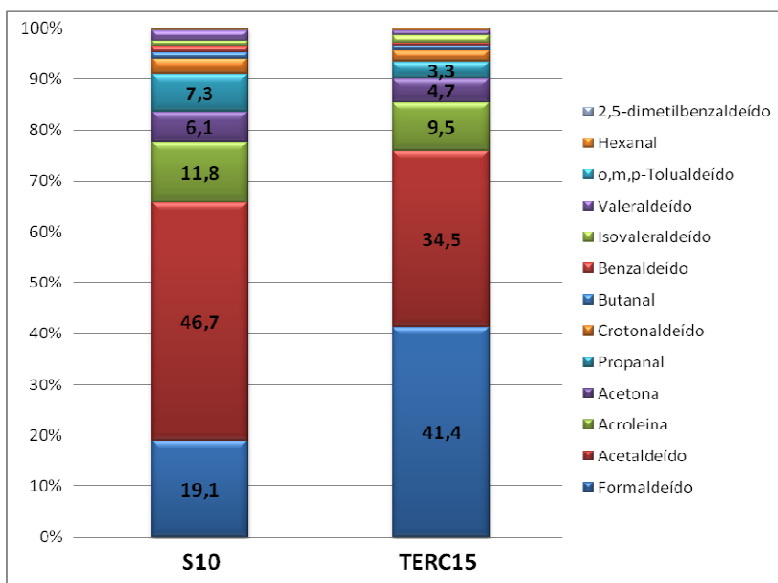


Figura 49. Porcentagem relativa da emissão dos carbonilados na emissão do S10 e TERC15.

Em plena concordância com os trabalhos de Yuan *et al.* (2009) e Lin *et al.* (2009), que a adicionaram parafina ao óleo diesel e obtiveram uma redução significativa na emissão dos carbonilados, a Figura 50 mostra que a formulação CET30 obteve relativa redução nas

emissões dos carbonilados, comparativamente ao óleo diesel puro S10. Percebe-se que reduções significativas na emissão de formaldeído e acetaldeído, 23 % e 21 %, respectivamente, foram encontradas pela utilização do aditivo CET. Esses resultados corroboram com a redução na emissão de CO, demonstrada na seção anterior.

Um processo de combustão com menor emissão de CO, mantendo as demais condições constantes, é um indicativo de combustão mais completa na câmara. A justificativa dessa redução está diretamente relacionada às propriedades desse aditivo. O elevado número de cetano dessa parafina garante uma redução no atraso de ignição e favorece um período de combustão mais longo dentro da câmara, reduzindo a emissão de CO, carbonilados e, possivelmente, o odor.

A Figura 51 mostra as porcentagens relativas das emissões dos carbonilados quantificados. Como se pode perceber, o padrão relativo de emissão dos carbonilados é muito parecido para as emissões do S10 e CET30. Esse comportamento está associado à grande similaridade de propriedade do combustível e do aditivo, com exceção de o CET possuir número de cetano muito mais elevado. As emissões de formaldeído, acetaldeído, acroleína, acetona e propanal foram responsáveis, em ambos os combustíveis, aproximadamente, por 90 % das emissões dos carbonilados totais.

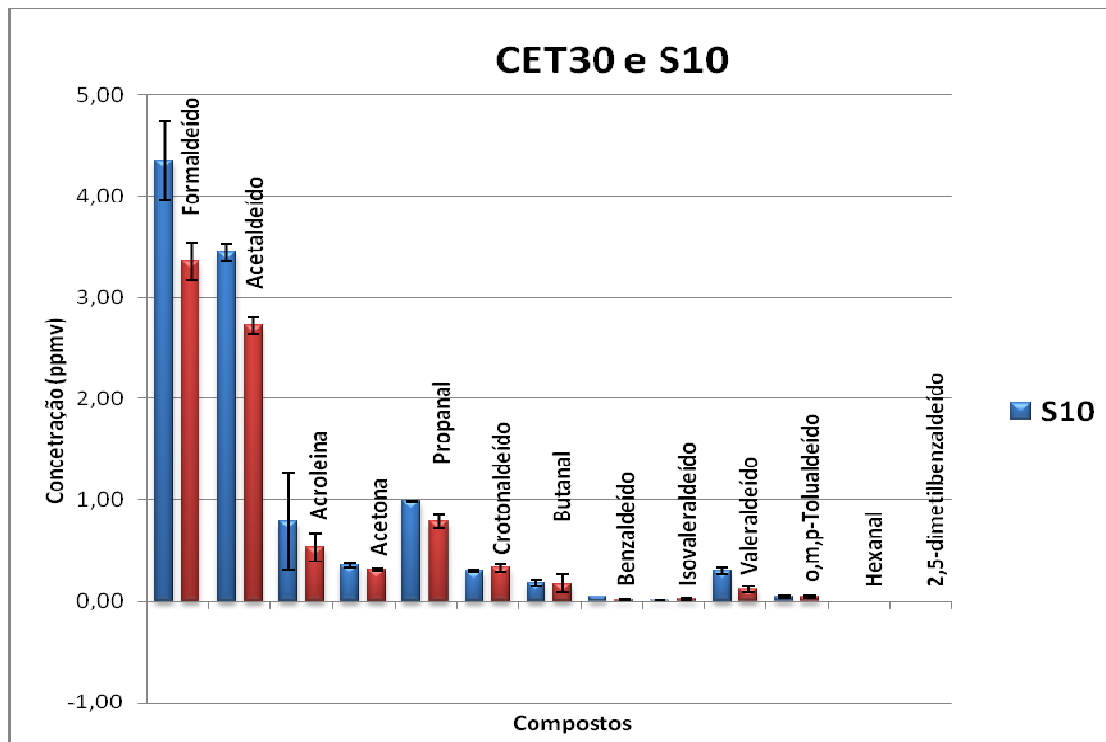


Figura 50. Proporção média (n=3) e desvio-padrão (95% de confiança) dos carbonilados emitidos utilizando-se S10 e CET30 como combustível.

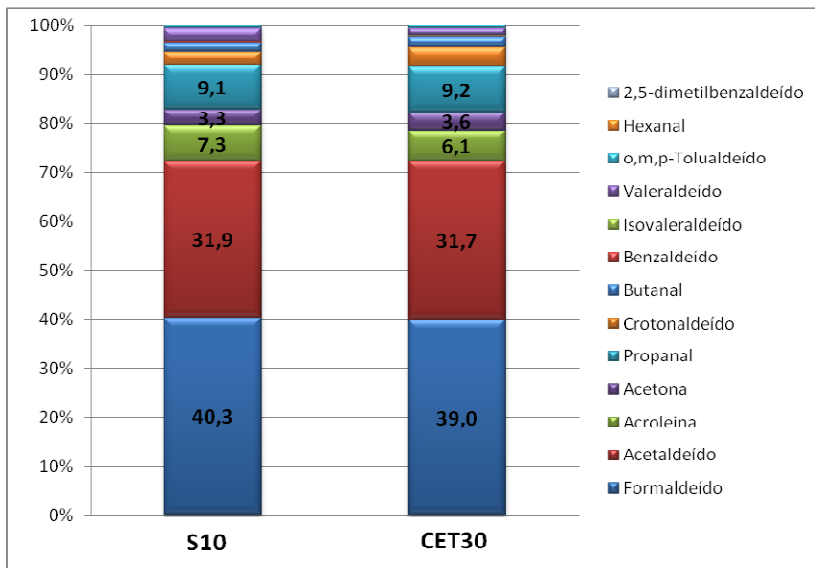


Figura 51. . Porcentagem relativa da emissão dos carbonilados na emissão do S10 e CET30.

Os valores das determinações de carbonilados nas emissões de S10 foram obtidos separadamente em todos os experimentos. Portanto, os dados para a emissão dos carbonilados colocados na Tabela 9 tratam-se de valores médios. O valor para S10 no experimento com TERC15 foi descartado dessa média pela nítida discrepância com os demais. Percebe-se como a emissão de carbonilados da formulação CET30 é, consideravelmente, menor que àquelas encontradas para o óleo diesel puro e demais formulações.

Pelo fato dos carbonilados serem compostos com baixos valores de limite de percepção odorante (LPO), assim como os monoaromáticos, presume-se que as emissões provenientes da combustão do CET30 apresentam menores valores de concentração odorante, tornando esse aditivo interessante na “busca” pela redução do odor nas emissões de motores diesel.

Tabela 9. Proporção (n=3) e fator de emissão dos carbonilados para óleo diesel puro e formulações.

| ppm_v, (mg/kW.h) | S10 | MEA15 | TERC5 | TERC15 | CET30 |
|-----------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-----------------|
| Formaldeído | 4,45 (84,2) | 4,35 (82,2) | 6,22(119,7) | 8,05(157,0) | 3,35 (64,5) |
| Acetaldeído | 3,83(106,4) | 6,11(169,3) | 4,49(126,7) | 6,72(192,3) | 2,72 (76,8) |
| Acroleína | 0,85 (30,0) | 1,45 (51,1) | 0,84 (30,4) | 1,85 (67,3) | 0,53 (18,9) |
| Acetona | 0,50 (18,2) | 0,83 (30,2) | 0,60 (22,2) | 0,91 (34,3) | 0,31 (11,5) |
| Propanal | 0,60 (22,0) | 0,64 (23,5) | 0,71 (26,4) | 0,65 (24,6) | 0,79 (29,4) |
| Crotonaldeído | 0,30 (13,3) | 0,37 (16,4) | 0,45 (20,0) | 0,42 (19,3) | 0,33 (14,7) |
| Butanal | 0,17 (7,6) | 0,25 (11,4) | 0,10 (4,6) | 0,18 (8,2) | 0,18 (8,1) |
| Benzaldeído | 0,07 (4,5) | 0,23 (15,4) | 0,10 (7,0) | 0,09 (6,1) | 0,01 (0,9) |
| Isovaleraldeído | 0,05 (2,9) | 0,26 (13,9) | 0,05 (2,9) | 0,33 (18,4) | 0,02 (1,2) |
| Valeraldeído | 0,28 (15,1) | - | 0,54 (29,8) | 0,17 (9,4) | 0,12 (6,5) |
| o,m,p-Tolualdeído | 0,04 (3,1) | 0,24 (17,9) | 0,06 (4,9) | 0,01 (0,9) | 0,04 (3,2) |
| Hexanal | 0,01 (0,8) | 0,05 (3,3) | (0,2) | 0,07 (4,6) | - |
| 2,5-dimetilbenzaldeído | - | - | - | 0,01(0,6) | - |
| Carbonilados Totais | 11,15 (308,1) | 14,77 (434,6) | 14,17 (394,8) | 19,45 (543,2) | 8,39 (235,6) |

4.3 – Avaliações Olfatométricas

As emissões provenientes da combustão do óleo diesel produzem odores característicos. Esses odores podem ser sentidos, cotidianamente, sempre que os seres humanos se aproximam de máquinas que utilizam motores diesel. O caso mais evidente são os automóveis equipados com motor diesel, que circulam em centros urbanos.

Pesquisas vêm sendo realizadas para entender o mecanismo de formação dos odores nos gases emitidos por motores diesel de injeção direta e reduzi-los. A combustão incompleta é considerada essencialmente responsável pelo odor na exaustão (Roy, 2005). Em motores diesel, vários fatores contribuem para a combustão incompleta (geometria do bico injetor, tempo de injeção, acúmulo de combustível nas paredes da câmara de combustão, etc). No entanto, nem todos são significativos para a formação dos odores. Combustíveis alternativos têm se mostrado uma importante ferramenta para a redução de odor nesses motores (Roy, 2005; Roy, 2008). Entretanto, nenhum dos trabalhos que buscaram a redução no odor das emissões de motores diesel empregou a olfatometria dinâmica em seus estudos.

A determinação olfatométrica da concentração odorante das emissões em motores do ciclo diesel é um procedimento complexo e passa por várias etapas preliminares antes da análise com os jurados. Os gases da exaustão devem ser resfriados, diluídos com N₂, coletados em sacos de amostragem (Tedlar), acondicionados para evitar reações fotocatalisadas e analisados. Todas as diluições devem ter temperatura, pressão e vazão bem controladas e monitoradas. Entretanto, essas determinações, em futuras legislações, podem contribuir significativamente como um importante indicativo ambiental na melhoria de parâmetros operacionais de motores e qualidade dos combustíveis diesel.

Dessa forma, são apresentados abaixo os resultados para as determinações da concentração odorante utilizando olfatometria dinâmica, da exaustão de motor diesel, utilizando quatro combustíveis: S10, MEA15, TERC5, TERC15 e CET30. Foram realizados quatro experimentos, sempre comparando as emissões odorantes do combustível de referência e do aditivado. Os experimentos com MEA15, TERC5 e TERC15 auxiliaram na relação entre emissões odorantes, carbonilados e inorgânicos, como será apresentado na Seção 4.4. O experimento utilizando CET30, uma parafina que auxilia na

qualidade da combustão, foi realizado para avaliar a redução nas emissões odorantes.

Os combustíveis MEA15 e TERC15 apresentaram um aumento significativo na concentração odorante, comparativamente ao óleo diesel S10. Como pode ser visto na Figura 52, o aumento foi mais pronunciado para o TERC15. Para o MEA15 um aumento de 37,5 % e para TERC15 de 84,3 %. As emissões de CO, em termos percentuais em relação do S10, foram também maiores para o TERC15 que MEA15, 68,4 % e 23,1 %, respectivamente. Esse resultado indica que existe, aparentemente, uma relação direta entre odor e combustão incompleta. Outros fatores, no entanto, devem ter contribuições para a geração do odor nas emissões, visto que as porcentagens de variação de odor e CO não são iguais, apenas proporcionais.

Os resultados para o experimento utilizando o combustível TERC5 demonstraram grande similaridade para combustível puro e aditivado, como se pode observar na Figura 52. Assim como foi observado para os demais experimentos, a emissão de CO também demonstrou grande relação com a variação de concentração odorante. No caso do TERC5, como o volume de aditivo é, relativamente, baixo perante os 15 % do TERC15, as emissões de CO aumentaram apenas 27,3 % em relação ao S10. Já as emissões odorantes tiveram um aumento de 10,1 %. Percebe-se que no caso do TERC5 a emissão de CO está diretamente relacionada à concentração odorante, embora se tenha percebido que a variação do CO foi maior que a variação na concentração odorante. Um comportamento inverso foi observado no experimento utilizando TERC15, em que a variação na concentração odorante, em relação ao óleo diesel S10, foi maior que a variação na emissão de CO.

Ambos aditivos apresentaram capacidade de aumentar as emissões odorantes. A formulação MEA15, no entanto, tem um aumento menor, comparativamente ao TERC15, nas emissões odorantes e emissão de CO. O TERC possui uma elevada viscosidade e elevada entalpia de vaporização o que torna a combustão desse composto mais difícil na câmara (Lin *et al.*, 2009).

Os resultados demonstram grande variabilidade entre as determinações olfatométricas para o S10. Como os resultados das análises físico-químicas (inorgânicos e carbonilados) apresentaram grande concordância nas determinações do S10 em diferentes experimentos, presume-se que essa variação esteja relacionada a constante mudança de jurados, incluindo os não certificados, nas análises olfatométricas. Aqui se enfatiza a importância das análises

relativas ao combustível de referência e certificação de todos os jurados para determinação da concentração odorante. Ainda que o odor apresentado ao longo de um experimento seja idêntico, certas variáveis geram diferenças de percepção. Essas variáveis podem ter como origem as modalidades de experiência, as diferenças interpessoais ou as diferenças intrapessoais (Katz, 1999, p. 08).

Pelo fato de todos os experimentos de determinação de concentração odorante terem sido realizados em comparação ao óleo diesel de referência, as diferenças de sensibilidade dos jurados de um experimento para o outro não foram relevantes na determinação das variações na concentração odorante. Entretanto, a determinação da concentração odorante de um determinado combustível demanda, aparentemente, um número elevado de experimentos ($n^{22} > 3$) para que um valor médio, e estatisticamente significativo, seja determinado.

Entre todos os aditivos testados o CET30 apresentou menor emissão odorante que o óleo diesel padrão S10. Como se pode verificar na Figura 52, último grupo de colunas, a concentração odorante para a formulação CET30 foi 34,7 % menor que aquelas encontradas para as emissões do S10. Seguindo a linha de associação entre as emissões de CO e concentração odorante, avaliou-se a porcentagem de redução na emissão desse poluente para o CET30, em relação ao S10, sendo esse valor também de 34,7 %. Ou seja, para o aditivo CET, a redução do CO nas emissões está diretamente relacionada com a redução na concentração odorante da emissão.

Este fato justifica-se pelas propriedades desse aditivo. O CET possui baixa entalpia de vaporização, elevada entalpia de combustão, viscosidade e tensão superficial similares ao óleo diesel e alto número de cetano, tornando-se um aditivo padrão na redução das emissões odorantes. Todas essas características contribuem para que a temperatura na câmara de combustão não seja reduzida, comparativamente ao óleo diesel de referência (S10), pela injeção do combustível aditivado, elevada liberação de energia na combustão, formação de pequenas gotas no *spray* de injeção e, provavelmente, menor atraso de ignição. Essa última característica garante maior tempo para que as reações de combustão sejam completas na câmara de combustão, já que a combustão é iniciada prontamente. Em um motor super quadrado essa característica torna-se fundamental para que a todas as etapas no processo de combustão sejam completadas.

²² Número de replicatas

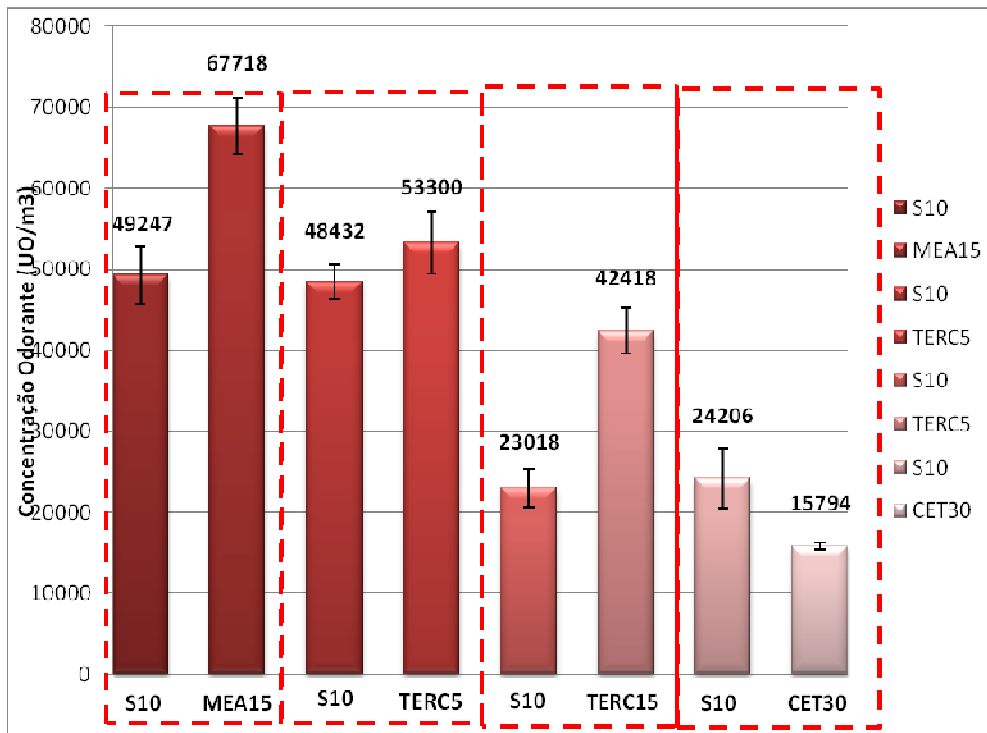


Figura 52. Concentração odorante média (n=3) na emissão dos diferentes combustíveis.

4.4 - Análises Comparativas

O odor gerado pela combustão em motores diesel, principalmente em condições de baixa carga e ponto morto, é considerado maior que aquele encontrado em motores do ciclo Otto (Khair, 2006). Entretanto, nenhum estudo conclusivo aponta as principais classes de compostos responsáveis pelo buquê odorante. Qualificar e quantificar simultaneamente diferenças “classes” de compostos (mono e poli aromáticos, alifáticos, carbonilados, etc), na emissão de motores diesel, demanda estruturação complexa e métodos específicos que não foram ainda implementados.

Roy (2005, 2006, 2008) estudou a relação entre intensidade odorante e variáveis físico-químicas (carbonilados e hidrocarbonetos totais). No primeiro estudo, 2005, o autor avalia o efeito da adição de n-heptano e n-decano, com diferentes tempos de injeção, na emissão de carbonilados, hidrocarbonetos totais e intensidade odorante. Esse estudo demonstra que o n-heptano, devido a sua alta volatilidade, favorece o aumento de regiões pobres de combustível na câmara e, conseqüentemente, aumento da emissão de hidrocarbonetos totais, carbonilados e odor. A mistura de 50 % com n-decano mostrou relativa redução de odor das emissões.

No estudo de 2006, Roy avalia a influência de parâmetros do motor (tempo de injeção, recirculação dos gases da exaustão, velocidade do motor, pressão de injeção, etc) na intensidade odorante e nas emissões de carbonilados e hidrocarbonetos totais dos gases emitidos. Segundo o autor, os parâmetros mais significativos na redução do odor são tempo e pressão de injeção.

Em 2008, Roy avaliou o efeito da adição de metil terc butil éter (MTBE) sobre a intensidade odorante, formaldeído e hidrocarbonetos totais. Nesse estudo, o autor sugere que a existe correlação direta entre odor e formaldeído. A mistura contendo 5% MTBE mostrou os melhores resultados na redução dos odores.

Para todos os trabalhos, embora significativos, o autor não empregou olfatométrica dinâmica. Utilizou resultados de intensidade odorante²³ para avaliar os efeitos causados por diferentes parâmetros sobre o odor. A escala de intensidade odorante é pequena (variando de 0 a 5) e relativamente subjetiva para avaliar os odores. Além disso, Roy

²³ É uma prática que visa realizar uma comparação da intensidade de odor da fonte com a intensidade de uma série de concentrações de uma substância odorante de referência.

não utilizou avaliação da emissão dos inorgânicos comparativamente aos odores e não qualificou os hidrocarbonetos individualmente. A qualificação no caso de associação com odor torna-se fundamental, tendo em vista que cada hidrocarboneto oferece aos seres humanos um limite de percepção odorante diferente.

Os resultados apresentados abaixo visam à associação da emissão de inorgânicos, carbonilados totais e variação odorante para as emissões das seguintes formulações: MEA15, TERC5, TERC15 e CET30. A variação odorante refere-se à porcentagem de aumento ou redução da concentração odorante da formulação relativa à emissão do óleo diesel padrão puro, S10. O uso da variação odorante torna-se necessária já que a análise olfatométrica é subjetiva e relativa, tornando a variação odorante à variável mais conveniente a ser associada com dados físico-químicos (inorgânicos e carbonilados). A Figura 53 relaciona os valores da variação na concentração odorante para os aditivos MEA15, TERC5, TERC15 e CET30, relativamente ao óleo diesel de referência S10.

A Figura 54 relaciona, em dois gráficos, a variação odorante e o fator de emissão para CO e carbonilados totais. O gráfico (a) é um gráfico (XYY) que possui na abscissa os valores de carbonilados totais e duas ordenadas: fator de emissão do CO e variação odorante. Os pontos em preto representam a associação de fator de emissão do CO com carbonilados totais. Já os pontos em azul, representam a associação de carbonilados totais e variação odorante. Um ponto azul e outro preto estão associados a cada ensaio de uma determinada formulação. Por exemplo, os pontos localizados no lado direito superior são os pontos relativos ao ensaio com a formulação TERC15. Percebe-se que essa mistura teve alta emissão de CO e carbonilados totais. A variação odorante também foi elevada e a sua associação com valores de carbonilados totais gerou um ponto em azul, também a direita superior.

Os demais pontos seguiram o mesmo princípio. Portanto, os pontos mais próximos aos nomes das formulações são relativos a esse experimento. Percebe-se que, mesmo que se esteja associando variáveis determinadas em diferentes experimentos, os dados mostram certa tendência. Essa tendência indica que; quanto maior a emissão de CO e carbonilados totais, maior será a variação odorante para a formulação estudada.

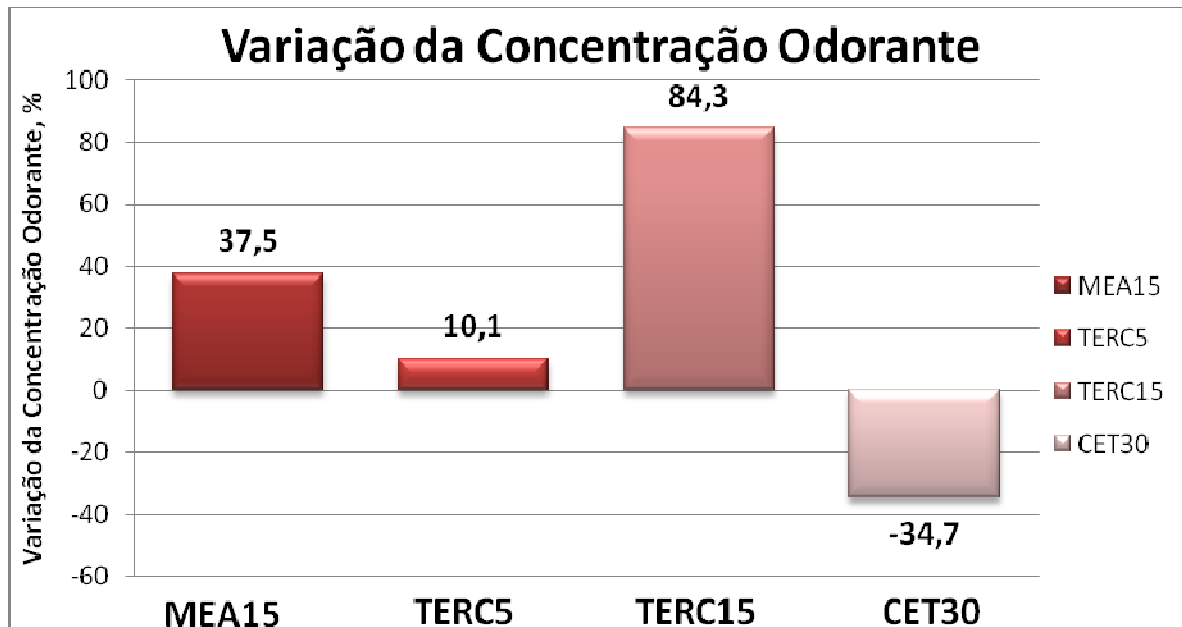
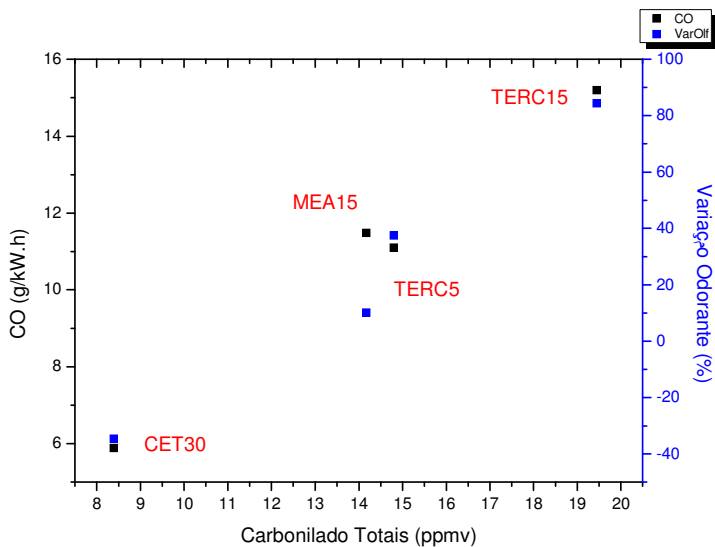
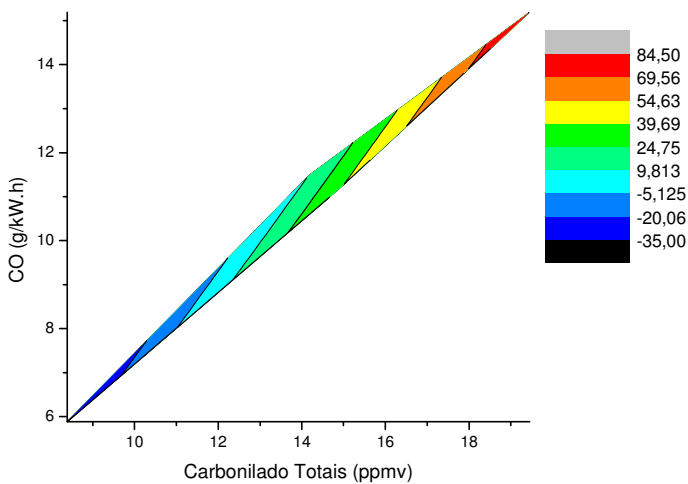


Figura 53. Variação da concentração odorante para as formulações MEA15, TERC5, TERC15 e CET30.



(a)



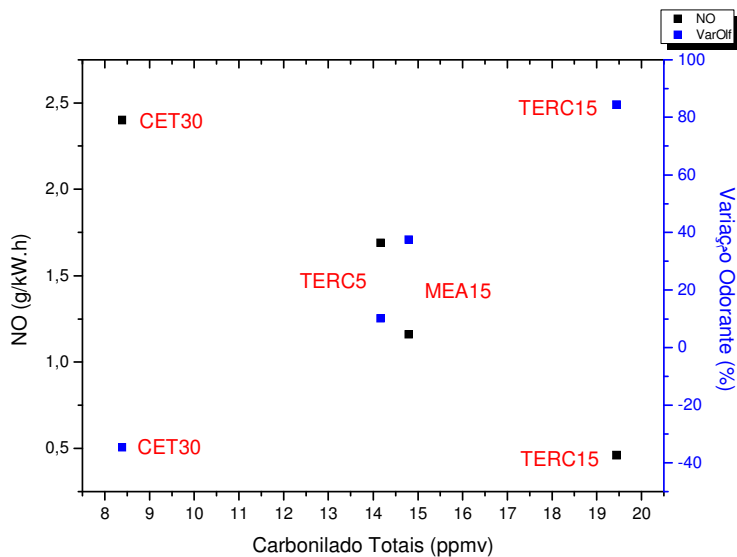
(b)

Figura 54. Associação entre fator de emissão do CO, Carbonilados Totais e Variação Odorante: (a) Gráfico XYXY e (b) Gráfico de Contorno.

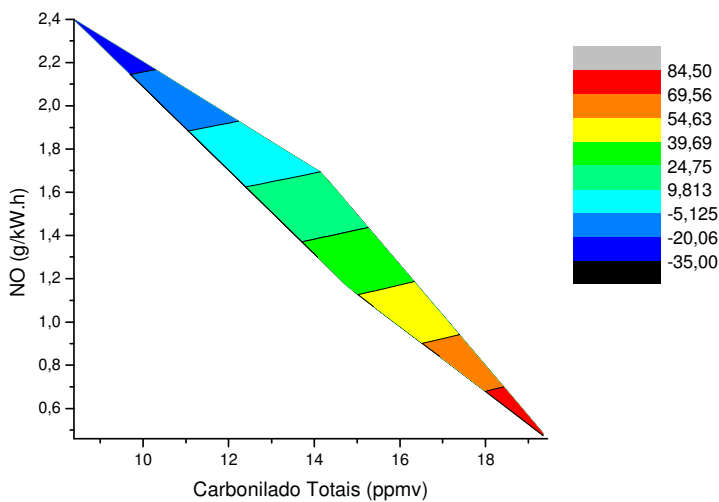
A formulação com maior valor de variação odorante foi o TERC15 e a menor CET30. Esses resultados indicam maior odor para as emissões provenientes da combustão do TERC15 e redução no odor na emissão do CET30, em relação do óleo diesel puro S10. Elevada entalpia de vaporização, alta viscosidade e baixo poder calorífico são atributos que explicam esse alto favorecimento à combustão incompleta do óleo diesel contendo TERC. Em contrapartida, o CET possui elevado calor de combustão e alto número de cetano, justificando a alta qualidade da combustão, baixa emissão de CO, carbonilados totais e, conseqüentemente, odor.

O gráfico (b) da Figura 54 é um gráfico de contorno que modela a variação odorante ao longo dos pontos estudados. Esse gráfico tem faixas de variação odorante ilustrada em níveis de cores. Para valores maiores de CO e carbonilados totais estão relacionadas faixas maiores de variação odorante (cores alaranjada, vermelha e cinza). Já para valores menores dessas variáveis, faixas negativas de variação odorante estão associadas (azul claro, escuro e preto). Esse gráfico demonstra claramente que a variação odorante, ou odor propriamente dito, pôde ser relacionado diretamente com essas variáveis.

As emissões de NO e NO_x possuem uma relação inversa com as emissões dos carbonilados totais. Como se pode verificar pelas Figuras 55 (a) e 56 (a). De forma geral, quanto maior a emissão de NO, menor a emissão de carbonilados totais. A formulação denominada CET30 foi a que apresentou maior emissão de NO e NO_x e menor de carbonilados totais. Na outra extremidade, a formulação de TERC15 foi a que apresentou menor emissão de NO e NO_x, mas maiores emissões de carbonilados totais.



(a)

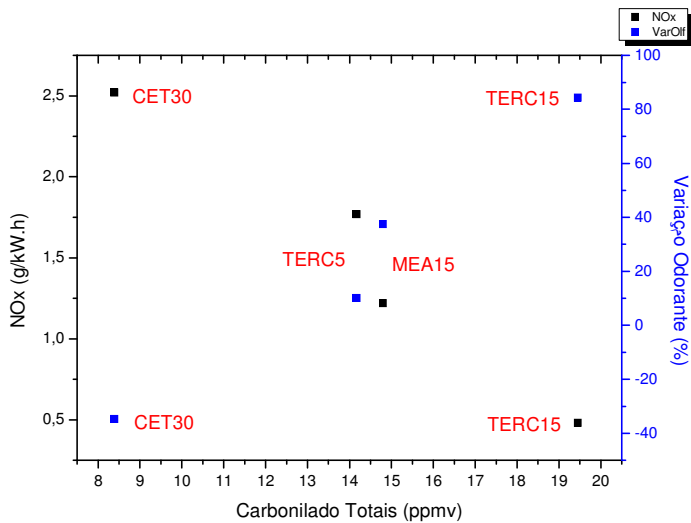


(b)

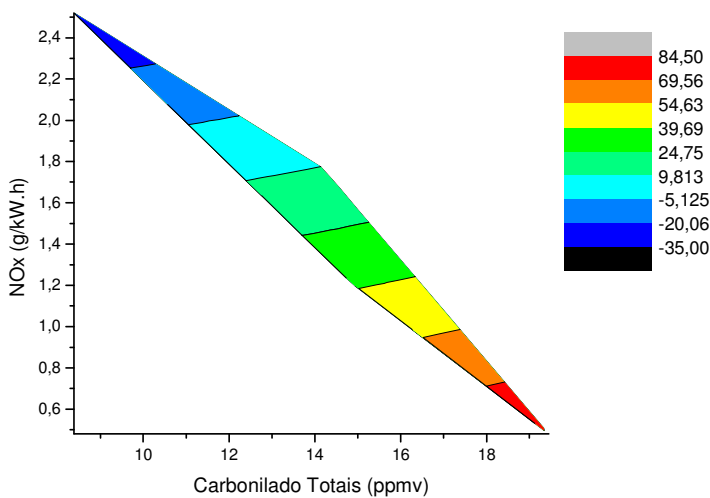
Figura 55. Associação entre fator de emissão do NO, Carbonilados Totais e Variação Odorante: (a) Gráfico XYXY e (b) Gráfico de Contorno.

As Figuras 55 (b) e 56 (b) associam os fatores de emissão de NO e NO_x, respectivamente, com as emissão dos carbonilados e variação odorante. Percebe-se que maiores emissão de NO e NO_x estão diretamente relacionadas a menor emissão de carbonilados totais e variação odorante. A região com menor emissão de NO e NO_x e maior emissão de carbonilados totais foi a que apresentou maior variação odorante, indicando que formulação com menor emissão de NO e NO_x gera elevado odor. Em contrapartida, a formulação CET30, que apresentou associadas a sua emissão elevados valores de NO e NO_x, apresentou redução na variação odorante (redução no odor em relação ao óleo diesel puro).

A redução de odor mantém um compromisso com elevação de NO e NO_x. O aditivo CET, adição de uma parafina com 16 carbonos, mostrou-se uma interessante opção com relação ao compromisso entre odor e emissão NO e NO_x. A formulação CET30 reduziu em 22,7 % as emissões de carbonilados totais, 34,7 % as emissões de CO e concentração odorante, não alterando significativamente as emissões de NO e NO_x. Dessa forma, esse aditivo mostra-se uma importante opção para a redução de potenciais impactos ambientais causados pelos odores, compostos carbonilados e CO gerados na exaustão de motores do ciclo diesel, sem alterar significativamente as emissões de NO e NO_x.



(a)



(b)

Figura 56. Associação entre fator de emissão do NO_x, Carbonilados Totais e Variação Odorante: (a) Gráfico XY e (b) Gráfico de Contorno.

5. Conclusões e Recomendações

A partir dos resultados obtidos pode-se concluir, considerando-se as hipóteses e condições experimentais estabelecidas, que:

- Os resultados demonstram a eficiência dos testes em bancada para avaliar a concentração odorante, que poderá ser um importante parâmetro para determinar o impacto ambiental das emissões provenientes da combustão em motores diesel. Os odores emitidos por motores do ciclo diesel podem se tornar, futuramente, um parâmetro determinante na qualidade de combustíveis e motores utilizados, principalmente, em atmosferas urbanas;
- O método utilizado na determinação dos carbonilados, TO-11A (1999) da EPA com adaptações, foi eficiente na determinação dos carbonilados e pode se tornar uma alternativa viável na determinação desses compostos nos gases das emissões em motores do ciclo diesel;
- As formulações MEA15, TERC5 e TERC15 apresentaram maior emissão de carbonilados e concentração odorante comparativamente ao óleo diesel de referência S10, não sendo efetivos na redução dos odores provenientes da combustão em motores diesel. Os compostos carbonilados e CO mostraram uma relação direta com a concentração odorante nas emissões do diesel. Entretanto, NO e NO_x demonstraram uma relação inversa com a concentração odorante. Os aditivos MEA, TERC, DEE, HEPT e DOD, de forma geral, aumentaram as emissões de CO e reduziram as emissões de NO e NO_x nas proporções estudadas, não sendo efetivos, provavelmente, na redução dos odores na exaustão do diesel;
- O aditivo CET foi eficiente, nas condições do trabalho, para a redução dos odores provenientes da combustão em motores diesel. Esse aditivo, na proporções de 2 %, 5 % e 15 %, 30 % e 50 %, v/v, reduziu significativamente as emissões de CO sem alterar significativamente as emissões de NO e NO_x. Na proporção de 30 %, reduziu a emissão de carbonilados totais e concentração odorante em 23.5 % e 34,7 %, respectivamente,

mostrando-se uma potencial alternativa para a redução de odor na exaustão de motores diesel.

Embora todos os objetivos do trabalho tenham sido alcançados, diversas recomendações podem ser feitas visando à melhoria da qualidade de trabalhos futuros. Entre estas, pode-se citar:

- Realizar testes utilizando ciclos transientes, como FTP²⁴ e ETC²⁵, para avaliação das emissões odorantes e orgânicas, inorgânicas e orgânicas;
- Avaliar o efeito dos aditivos propostos em motores quadrados, ou mesmo motores de veículos comercializados;
- Utilizar motores com pressão de injeção elevadas como àqueles que possuem sistema comom-rail de injeção e pós-tratamento;
- Utilizar outros tipos de óleo diesel, incluindo os com enxofre, para avaliar a eficiência dos aditivos na redução de odor e carbonilados;
- Utilizar os princípios de coleta desenvolvidos nesse trabalho para determinar compostos orgânicos voláteis utilizando-se princípios da TO-17;
- Utilizar sempre jurados certificados para a determinação da concentração odorante na exaustão de motores diesel. Os valores relativos não são, aparentemente, diretamente dependentes dos jurados. Entretanto, os valores de concentração odorante variam significativamente com a mudança de jurados.

A presente tese alcançou os objetivos propostos inicialmente. Progressos metodológicos foram alcançados visando à melhoria na qualidade das análises das emissões provenientes da combustão e formulações do diesel. Portanto, os estudos realizados durante o período de desenvolvimento deste trabalho contribuíram para a determinação de um novo parâmetro de qualidade nas emissões de motores diesel: a

²⁴ Do inglês Federal Test Procedure

²⁵ Do inglês European Transient Cycle

concentração odorante. Esse parâmetro pode ser utilizado futuramente como um importante indicador da qualidade ambiental nas emissões e formulações do diesel.

6. Referências bibliográficas

ABRANTES, R. D.; ASSUNÇÃO, J. V. D.; HIRAI, E. Y. Caracterização das emissões de aldeídos de veículos do ciclo diesel. *Revista de Saúde Pública*, v. 39, p. 479-485, 2005.

ARKOUDEAS, P.; ZANNIKOS, F.; LOIS, E. The tribological behavior of essential oils in low sulphur automotive diesel. *Fuel* [S.I.], v. 87, n. 17-18, p. 3648-3654, 2008.

ANFAVEA, Anuário da Industria Automobilística Brasileira, São Paulo, 2010.

ASTM. Standard Practice for Determination of Odor and Taste Thresholds By a Forced-Choice Ascending Concentration Series Method of Limits 1997.

BALLESTEROS, R.; HERNÁNDEZ, J. J.; LYONS, L. L.; CABAÑAS, B.; TAPIA, A. Speciation of the semivolatile hydrocarbon engine emissions from sunflower biodiesel. *Fuel* [S.I.], v. 87, n. 10-11, p. 1835-1843, 2008.

BRANCALEONI, E.; SCOVAVENTI, M.; FRATTONI, M.; MABILIA, R.; CICCIOLO, P. Novel family of multi-layer cartridges filled with a new carbon adsorbent for the quantitative determination of volatile organic compounds in the atmosphere. *Journal of Chromatography A*, v. 845, n. 1-2, p. 317-328, 1999.

CEN. Air quality - Determination of odour concentration by dynamic olfactometry. 2003.

CHEN, H.; WANG, J.; SHUAI, S.; CHEN, W. Study of oxygenated biomass fuel blends on a diesel engine. *Fuel* [S.I.], v. 87, n. 15-16, p. 3462-3468, 2008.

CHI, Y.; FENG, Y.; WEN, S.; LÜ, H.; YU, Z.; ZHANG, W.; SHENG, G.; FU, J. Determination of carbonyl compounds in the atmosphere by DNPH derivatization and LC-ESI-MS/MS detection. *Talanta*, v. 72, n. 2, p. 539-545, 2007.

CORRÊA, S. M.; ARBILLA, G. Aromatic hydrocarbons emissions in diesel and biodiesel exhaust. *Atmospheric Environment*, v. 40, n. 35, p. 6821-6826, 2006.

CROUCH, F. J. H. D. A. S. S. R. *Princípios de Análise Instrumental* 6. ed. São Paulo, 2009.

DE ABRANTES, R.; DE ASSUNÇÃO, J. V.; PESQUERO, C. R. Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons from light-duty diesel vehicles exhaust. *Atmospheric Environment*, v. 38, n. 11, p. 1631-1640, 2004.

DI, Y.; CHEUNG, C. S.; HUANG, Z. Experimental investigation on regulated and unregulated emissions of a diesel engine fueled with ultra-low sulfur diesel fuel blended with biodiesel from waste cooking oil. *Science of The Total Environment*, v. 407, n. 2, p. 835-846, 2009.

DOBBINS, R. A.; FLETCHER, R. A.; BENNER, J. B. A.; HOEFT, S. Polycyclic aromatic hydrocarbons in flames, in diesel fuels, and in diesel emissions. *Combustion and Flame*, v. 144, n. 4, p. 773-781, 2006.

ECOTRUCK. Novos incentivos para emissões. v. 2011. n. 24 de fevereiro 2011.

EPA. Method -TO 2 – Method for the Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air by Carbon Molecular Sieve Adsorption and Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS). In: AMBIENTAL, D. D. P. (Ed.) 1984a.

EPA. Method TO-1 – Method for the determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Tenax Adsorption and Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS). In: AMBIENTAL, D. D. P. (Ed.) 1984b.

EPA. Method TO-3 – Method for the Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Cryogenic Preconcentration Techniques and Gas Chromatography with Flame Ionization and Electron Capture Detection. 1984c.

EPA. Determination of Formaldehyde in Ambient Air Using Adsorbent Cartridge Followed by High Performance Liquid Chromatography (HPLC) [Active Sampling Methodology]. 1999a.

EPA. Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Active Sampling Onto Sorbent Tubes. 1999b.

EPA. Method TO-14A- Determination of Volatile Organic Compounds (VOC) in Ambient Air Using Specially Prepared Canisters With Subsequent Analysis By Gas Chromatography 1999c.

EPA. Method TO-15 – Determination Of Volatile Organic Compounds (VOC) in Air Collected in Specially- Prepared Canisters and Analyzed by Gas Chromatography Mass-Spectrometry (GC/MS). 1999d.

EPA. Method TO-17 - Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Active Sampling Onto Sorbent Tubes. 1999e.

EPA. Método TO-11A - Determination of Formaldehyde in Ambient Air Using Adsorbent Cartridge Followed by High Performance Liquid Chromatography (HPLC) [Active Sampling Methodology]. In: AMBIENTAL, D. D. P. (Ed.). Cincinnati 1999f.

EUROPA. Normas Euro 5 e Euro 6: redução das emissões poluentes dos veículos ligeiros. v. 2011. n. 24 de fevereiro 2011.

GUARIEIRO, L. L. N.; DE SOUZA, A. F.; TORRES, E. A.; DE ANDRADE, J. B. Emission profile of 18 carbonyl compounds, CO, CO₂, and NO_x emitted by a diesel engine fuelled with diesel and ternary blends containing diesel, ethanol and biodiesel or vegetable oils. *Atmospheric Environment*, v. 43, n. 17, p. 2754-2761, 2009.

GUARIEIRO, L. L. N.; PEREIRA, P. A. D. P.; TORRES, E. A.; DA ROCHA, G. O.; DE ANDRADE, J. B. Carbonyl compounds emitted by a diesel engine fuelled with diesel and biodiesel-diesel blends: Sampling optimization and emissions profile. *Atmospheric Environment*, v. 42, n. 35, p. 8211-8218, 2008.

GUERREIRO, M. T. T. A. Balanço Energético Nacional. In: ENERGIA, M. D. M. E. (Ed.). Rio de Janeiro 2010. p. 276.

HEYWOOD, J. B. *Internal Combustion Engine Fundamentals*. 1988.

HUO, H.; WU, Y.; WANG, M. Total versus urban: Well-to-wheels assessment of criteria pollutant emissions from various vehicle/fuel systems. *Atmospheric Environment* v. 43, n. 10, p. 1796-1804, 2009.

IÇINGÜR, Y.; ALTIPARMAK, D. Effect of fuel cetane number and injection pressure on a DI Diesel engine performance and emissions. *Energy Conversion and Management* [S.I.], v. 44, n. 3, p. 389-397, 2003.

IPCC. Climate Change 2001. In: CLIMÁTICAS, P. I. D. M. (Ed.)2001.

IPCC. Climate Change 2007. In: CLIMÁTICAS, P. I. D. M. (Ed.)2007.

JAYARATNE, E. R.; RISTOVSKI, Z. D.; MEYER, N.; MORAWSKA, L. Particle and gaseous emissions from compressed natural gas and ultralow sulphur diesel-fuelled buses at four steady engine loads. *Science of The Total Environment*, v. 407, n. 8, p. 2845-2852, 2009.

JUNIOR, G. N. D. R. C. *Otimização e aplicação de metodologias para análises olfatométricas integradas ao saneamento ambiental* (2005). (Doutorado) - Departamento de Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis 2005. Disponível em:<<http://www.tede.ufsc.br/teses/PGEA0205.pdf>>.

KATZ, M. L'INFLUENCE DE L'EXPERTISE SUR LA PERCEPTION OLFACTIVE. 1999. p. 55.

KHAIR, W. A. M. E. M. K. *Diesel Emissions and Their Control*. Warrendale, 2006.

KIDOGUCHI, Y.; YANG, C.; KATO, R.; MIWA, K. Effects of fuel cetane number and aromatics on combustion process and emissions of a direct-injection diesel engine. *JSAE Review*, v. 21, n. 4, p. 469-475, 2000.

LIANG, F.; LU, M.; BIRCH, M. E.; KEENER, T. C.; LIU, Z. Determination of polycyclic aromatic sulfur heterocycles in diesel particulate matter and diesel fuel by gas chromatography with atomic emission detection. *Journal of Chromatography A*, v. 1114, n. 1, p. 145-153, 2006.

LIDE, D. R. *Handbook of Chemistry and Physics*. 75th ed., 1995.

LIM, M. C. H.; AYOKO, G. A.; MORAWSKA, L.; RISTOVSKI, Z. D.; ROHAN JAYARATNE, E. Effect of fuel composition and engine operating conditions on polycyclic aromatic hydrocarbon emissions from a fleet of heavy-duty diesel buses. *Atmospheric Environment*, v. 39, n. 40, p. 7836-7848, 2005.

LIN, C. Y.; HUANG, J. C. An oxygenating additive for improving the performance and emission characteristics of marine diesel engines. *Ocean Engineering*, v. 30, n. 13, p. 1699-1715, 2003.

LIN, Y.-C.; WU, T.-Y.; OU-YANG, W.-C.; CHEN, C.-B. Reducing emissions of carbonyl compounds and regulated harmful matters from a heavy-duty diesel engine fueled with paraffinic/biodiesel blends at one low load steady-state condition. *Atmospheric Environment*, v. 43, n. 16, p. 2642-2647, 2009.

MACHADO CORRÊA, S.; ARBILLA, G. Carbonyl emissions in diesel and biodiesel exhaust. *Atmospheric Environment*, v. 42, n. 4, p. 769-775, 2008.

MATSUMOTO, S.; TANAKA, Y.; ISHII, H.; TANABE, T.; KITAJIMA, Y.; KAWAI, J. Sulfur chemical state analysis of diesel emissions of vehicles using X-ray absorption. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v. 61, n. 8, p. 991-994, 2006.

MATTI MARICQ, M. Chemical characterization of particulate emissions from diesel engines: A review. *Journal of Aerosol Science*, v. 38, n. 11, p. 1079-1118, 2007.

MILLS, B. Review of methods of odour control. *Filtration & Separation*, v. 32, n. 2, p. 146-152, 1995.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, Departamento de Mudanças Climáticas - Gerência de Qualidade do Ar. 1º Inventário Nacional de Emissões Atmosféricas por Veículos Automotores Rodoviários - Relatório Final. Brasília, 2011.

MIRANDA, G. R. D. *Avaliação das emissões provenientes da combustão de diesel, biodiesel de resíduos de óleo de fritura e suas misturas*. . (2007). (Mestrado) - Departamento de Engenharia Ambiental Universidade Federal de Santa Catarina Florianópolis, 2007. Disponível em:<<http://www.tede.ufsc.br/teses/PGEA0299-D.pdf>>.

NISHIKAWA, H.; SAKAI, T. Derivatization and chromatographic determination of aldehydes in gaseous and air samples. *Journal of Chromatography A* [S.I.], v. 710, n. 1, p. 159-165, 1995.

OBERT, E. F. *Motores de Combustão Interna*. Porto Alegre, 1971.

PÁL, R.; JUHÁSZ, M.; STUMPF, Á. Detailed analysis of hydrocarbon groups in diesel range petroleum fractions with on-line coupled supercritical fluid chromatography-gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, v. 819, n. 1-2, p. 249-257, 1998.

PANG, X.; MU, Y.; YUAN, J.; HE, H. Carbonyls emission from ethanol-blended gasoline and biodiesel-ethanol-diesel used in engines. *Atmospheric Environment*, v. 42, n. 6, p. 1349-1358, 2008.

REN, Y.; HUANG, Z.; MIAO, H.; DI, Y.; JIANG, D.; ZENG, K.; LIU, B.; WANG, X. Combustion and emissions of a DI diesel engine fuelled with diesel-oxygenate blends. *Fuel*, v. 87, n. 12, p. 2691-2697, 2008.

RIBES, A.; CARRERA, G.; GALLEGRO, E.; ROCA, X.; BERENQUER, M. J.; GUARDINO, X. Development and validation of a method for air-quality and nuisance odors monitoring of volatile organic compounds using multi-sorbent adsorption and gas

chromatography/mass spectrometry thermal desorption system. *Journal of Chromatography A*, v. 1140, n. 1-2, p. 44-55, 2007.

ROY, M. M. Effect of n-heptane and n-decane on exhaust odour in direct injection diesel engines. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part D: Journal of Automobile Engineering*, v. 219, n. 4, p. 565-571, 2005.

ROY, M. M. Effect of Engine Operation Parameters, Fuel Property and Exhaust Gas Treatment on Exhaust Odour in Direct Injection Diesel Engines. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part D: Journal of Automobile Engineering*, v. 220, n. 5, p. 595-609, 2006.

ROY, M. M. HPLC analysis of aldehydes in automobile exhaust gas: Comparison of exhaust odor and irritation in different types of gasoline and diesel engines. *Energy Conversion and Management*, v. 49, n. 5, p. 1111-1118, 2008.

ROY, M. M. Investigation of methyl tertiary butyl ether–diesel combustion and odorous emissions in a direct-injection diesel engine. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part D: Journal of Automobile Engineering*, v. 222, n. 2, p. 251-263, 2008.

SANTELLI, R. E.; OLIVEIRA, E. P.; DE CARVALHO, M. D. F. B.; BEZERRA, M. A.; FREIRE, A. S. Total sulfur determination in gasoline, kerosene and diesel fuel using inductively coupled plasma optical emission spectrometry after direct sample introduction as detergent emulsions. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v. 63, n. 7, p. 800-804, 2008.

SCHIRMER, W. N. *Amostragem, Análise e Proposta de Tratamento de Compostos Orgânicos Voláteis e Odorantes na Estação de Tratamento de Efluentes de uma Refinaria de Petróleo*. (2004). (Mestrado) - Departamento de Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004. Disponível em: <<http://www.tede.ufsc.br/teses/PGEA0199.pdf>>.

SCHMITZ, T.; HASSEL, D.; WEBER, F.-J. Determination of VOC-components in the exhaust of gasoline and diesel passenger cars. *Atmospheric Environment*, v. 34, n. 27, p. 4639-4647, 2000.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M. Transesterification of vegetable oils: a review. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 9, p. 199-210, 1998.

SENDZIKIENE, E.; MAKAREVICIENE, V.; JANULIS, P. Influence of fuel oxygen content on diesel engine exhaust emissions. *Renewable Energy*, v. 31, n. 15, p. 2505-2512, 2006.

SHI, X.; PANG, X.; MU, Y.; HE, H.; SHUAI, S.; WANG, J.; CHEN, H.; LI, R. Emission reduction potential of using ethanol-biodiesel-diesel fuel blend on a heavy-duty diesel engine. *Atmospheric Environment*, v. 40, n. 14, p. 2567-2574, 2006.

SONG, C.; ZHAO, Z.; LV, G.; SONG, J.; LIU, L.; ZHAO, R. Carbonyl compound emissions from a heavy-duty diesel engine fueled with diesel fuel and ethanol-diesel blend. *Chemosphere*, v. 79, n. 11, p. 1033-1039, 2010.

TAN, P.-Q.; HU, Z.-Y.; LOU, D.-M. Regulated and unregulated emissions from a light-duty diesel engine with different sulfur content fuels. *Fuel*, v. 88, n. 6, p. 1086-1091, 2009.

TAVARES, J. M.; PINTO, J. P.; SOUZA, A. L.; SCARMÍNIO, I. S.; CRISTINA SOLCI, M. Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons from diesel engine in a bus station, Londrina, Brazil. *Atmospheric Environment*, v. 38, n. 30, p. 5039-5044, 2004.

TAYLOR, C. F. *Análise dos Motores de Combustão Interna*. São Paulo, 1988.

TENG, H.; MCCANDLESS; #160; C., J.; SCHNEYER; B., J. *Compression ignition delay (physical + chemical) of dimethyl ether: An alternative fuel for compression-ignition engines*. New York, NY, ETATS-UNIS: Society of Automotive Engineers, 2003. (4).

TURRIO-BALDASSARRI, L.; BATTISTELLI, C. L.; CONTI, L.; CREBELLI, R.; DE BERARDIS, B.; IAMICELI, A. L.; GAMBINO, M.; IANNACCONE, S. Emission comparison of urban bus engine fueled with diesel oil and []biodiesel' blend. *Science of The Total Environment*, v. 327, n. 1-3, p. 147-162, 2004.

TURRIO-BALDASSARRI, L.; BATTISTELLI, C. L.; CONTI, L.; CREBELLI, R.; DE BERARDIS, B.; IAMICELI, A. L.; GAMBINO, M.; IANNACCONE, S. Evaluation of emission toxicity of urban bus engines: Compressed natural gas and comparison with liquid fuels. *Science of The Total Environment*, v. 355, n. 1-3, p. 64-77, 2006.

UFMG, D. Conheça o funcionamento do motor diesel v. 2011. n. 02 de março 2011.

XING-CAI, L.; JIAN-GUANG, Y.; WU-GAO, Z.; ZHEN, H. Effect of cetane number improver on heat release rate and emissions of high speed diesel engine fueled with ethanol-diesel blend fuel. *Fuel*, v. 83, n. 14-15, p. 2013-2020, 2004.

YANFENG, G.; SHENGHUA, L.; HEJUN, G.; TIEGANG, H.; LONGBAO, Z. A new diesel oxygenate additive and its effects on engine combustion and emissions. *Applied Thermal Engineering*, v. 27, n. 1, p. 202-207, 2007.

YAO, M.; WANG, H.; ZHENG, Z.; YUE, Y. Experimental study of n-butanol additive and multi-injection on HD diesel engine performance and emissions. *Fuel*, v. 89, n. 9, p. 2191-2201, 2010.

YING, W.; LONGBAO, Z.; ZHONGJI, Y.; HONGYI, D. Study on combustion and emission characteristics of a vehicle engine fuelled with dimethyl ether. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part D: Journal of Automobile Engineering*, v. 219, n. 2, p. 263-269, 2005.