

X-006 – ESTUDO DA COMBUSTÃO DO DIESEL S500 E BLENIDAS DE BUTANOL PARA DESCARGA MOLHADA NA AUSÊNCIA DE CATALISADORES

Luciano André Deitos Koslowski⁽¹⁾

Engenheiro Químico pela Universidade Regional de Blumenau- FURB, Mestre em Química pela Universidade Regional de Blumenau-FURB. Doutor em Engenharia Química pela Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC. Docente do Centro de Educação do Alto Vale do Itajaí-CEAVI, Universidade do Estado de Santa Catarina-UDESC.

Graciela Rozza⁽²⁾

Graduanda de Engenharia Sanitária pelo Centro de Educação do Alto Vale do Itajaí-CEAVI, Universidade do Estado de Santa Catarina-UDESC. Bolsista do Programa de Iniciação à Pesquisa (PROIP/UDESC).

Augusto Eduardo Schlögel⁽³⁾

Graduando de Engenharia Sanitária pelo Centro de Educação do Alto Vale do Itajaí-CEAVI, Universidade do Estado de Santa Catarina-UDESC. Bolsista Voluntário do Programa de Iniciação à Pesquisa (PROIP/UDESC).

Hericson Meneghelli⁽⁴⁾

Graduando de Engenharia Sanitária pelo Centro de Educação do Alto Vale do Itajaí-CEAVI, Universidade do Estado de Santa Catarina-UDESC. Bolsista Voluntário do Programa de Iniciação à Pesquisa (PROIP/UDESC).

Marilena Valadares Folgueras⁽⁵⁾

Engenheira de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos-UFSCAR. Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais-UFSCAR. Doutora em Engenharia de Materiais-UFSC Docente Pesquisadora do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais do Centro de Ciências Tecnológicas da Universidade do Estado de Santa Catarina-UDESC.

Endereço⁽¹⁾: Rua Getúlio Vargas, 2822 – Bela Vista – Ibirama – SC- CEP: 89.217-365 - Brasil - Tel: (47) 3357-8484 - e-mail: luciano.koslowski@udesc.br

RESUMO

O óleo diesel, um derivado do petróleo utilizado amplamente no Brasil como combustível, é constituído principalmente por hidrocarbonetos de cadeia longa, enxofre, nitrogênio e oxigênio, estes três últimos em baixas concentrações. Os poluentes emitidos pela combustão do diesel causam problemas ecológicos reconhecidos em todo o mundo. Os motores a diesel de embarcações com descarga molhada emitem material particulado, fumaça preta e carregam diversos compostos carcinogênicos de elevado impacto à saúde humana e aos ecossistemas. Investigações para reduzir os poluentes dessas emissões são fundamentais para a qualidade de vida humana e do meio ambiente. Os compostos emitidos pelos motores a diesel que oferecem riscos diretos à saúde e ecossistemas, sendo subdivididos em compostos de emissão regulamentada tais como: monóxido de carbono, hidrocarbonetos, óxidos de nitrogênio e de enxofre e material particulado; e não regulamentados: aldeídos, amônia, benzeno, cianetos e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs). No presente estudo, foi avaliada um aumento do pH da água de 3,35 para 3,62 e redução da turbidez de 32,16 UNT para 25,88 UNT com a utilização de blendas de butanol. Os testes toxicológicos foram realizados por meio do bioindicador microcrustáceo *Daphnia magna* empregando as seguintes concentrações para os testes de toxicidade aguda: 0,10%, 0,50%, 1,0%, 2,0% e 5,0%, por meio de amostras coletadas a partir da solubilização dos gases na água da coluna de absorção. A amostra contendo 0% da água de absorção (água de cultivo) foi utilizada como padrão de ensaio, não sendo constatada mortalidade no intervalo de tempo de 48 horas de ensaio.

PALAVRAS-CHAVE: Diesel S500, Descarga molhada, Butanol, Combustão, *Daphnia magna*.

INTRODUÇÃO

Os motores a diesel constituem uma das principais fontes energéticas para veículos de transporte em terra e mar e auxiliam na prosperidade da economia mundial. O emprego de motores representa demanda significativa para a produção energética em navios, por possuírem mecanismo simples, desempenho excelente e fácil manutenção, baixos custo e taxa de consumo do óleo combustível, altas relações de compressão e peso/energia, assim como densidade do óleo, eficiência térmica e durabilidade (ANP, 2011).

As emissões de materiais particulados dos motores diesel tem recebido atenção crescente em função dos possíveis efeitos adversos à saúde humana e ao meio ambiente, além disso, o aumento do preço do petróleo tem criado pressões para a redução do consumo de óleo diesel. Essas condições levam os pesquisadores e buscarem alternativas para substituir o diesel em todo ou em parte, buscando uma redução nas emissões gasosas e no material particulado (Baird, 2002). Nesse contexto, vários compostos oxigenados têm sido considerados, baseado na sua disponibilidade, preço, toxicidade, segurança e compatibilidade com o óleo diesel. Dentre esses oxigenados o biodiesel, etanol e metanol são os mais investigados, além do dietileno glicol dimetil éter (Conama, 2005).

Os poluentes emitidos pela combustão do diesel causam problemas ecológicos reconhecidos em todo o mundo, como a destruição da camada de ozônio, aumento do aquecimento global, chuva ácida, etc. Os motores a diesel de embarcações emitem material particulado, fumaça preta e carregam diversos compostos carcinogênicos de elevado impacto à saúde humana e aos ecossistemas. Algumas investigações para reduzir os poluentes dessas emissões são de fundamental importância para a saúde humana, meio ambiente e para a prosperidade da vida na Terra (Lin et al, 2003).

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste estudo foi avaliado o efeito da adição de um aditivo (butanol) adicionado ao diesel S500, simulando as condições resultantes de embarcações que apresentam motor de “descarga molhada” (gases emitidos diretamente no seio da fase líquida), e que possam interferir na biota aquática presente. Neste contexto, foi avaliada a variação da concentração do aditivo no diesel S500. As amostras foram realizadas em triplicata para cada combustível considerando uma aceleração constante do motor de 3000 rpm. A realização da combustão do diesel S500 na presença de butanol foi realizada com o auxílio de um motor estacionário, de 5,5 CV conforme apresentado na Figura 1.



Figura 1: Motor estacionário acoplado à coluna de absorção.

O experimento foi realizado com a montagem de uma coluna preenchida com 500 g de fragmentos de cerâmica e com alimentação em fluxo contracorrente de água deionizada em relação aos gases de combustão a uma vazão de 30 L.min⁻¹. Os gases provenientes da combustão foram absorvidos pela água, para análise físico-química. A coluna foi montada em aço inox resistente à corrosão por água salgada, visando a não contaminação da água por outros materiais que não a fumaça emitida pelo escapamento do motor estacionário.

O motor teve sua rotação fixada em 3000 rpm para a combustão do diesel S500 puro (DS500) e blends de butanol nas seguintes concentrações: 3% (DS500B3) e 6% (DS500B6) de butanol. Os gases da combustão foram direcionados a coluna e absorvidos pela água em fluxo contracorrente. Os experimentos foram realizados em triplicata, no intervalo de tempo de 10 minutos, sendo estabelecido como tempo zero o início de partida do motor a frio. As amostras de água foram coletadas com o motor em funcionamento. Os

experimentos foram realizados em triplicata, com o processo de combustão do diesel durante um período de 10 minutos, sendo estabelecido como tempo zero o início de partida do motor a frio.

ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

Nesta etapa, foram analisados os parâmetros pH, turbidez e, após filtração à vácuo, nitrato, nitrito, nitrogênio e sulfato no laboratório de Qualidade das Águas da Universidade do Estado de Santa Catarina- UDESC/IBIRAMA., conforme descritivo apresentado na Tabela 1:

Tabela 1: Parâmetros e Técnicas Analíticas Utilizadas.

PARÂMETROS	TÉCNICA ANALÍTICA	UNIDADE
pH	pHmetro HANNA HI 3221	-----
Turbidez	Turbidímetro HANNA HI 93703	UNT
Nitrato	Merck Millipore Spectroquant® Kit Test 114773- colorímetro Spectroquant® Multy	mg/L
Nitrito	Merck Millipore Spectroquant® Kit Test 114773 - colorímetro Spectroquant® Multy	mg/L
Nitrogênio	Merck Millipore Spectroquant® Kit Test 114773 - colorímetro Spectroquant® Multy	mg/L

Os testes foram realizados em triplicata de forma a mensurar a influência do material particulado emitido na água bem como avaliar comparativamente os valores máximos permitidos pela Resolução CONAMA 357/2005.

TESTES DE TOXICIDADE AGUDA COM *D. MAGNA*

Os testes para toxicidade aguda com o bioindicador *Daphnia Magna* foram mensurados por meio de diluições 5%, 2%, 1%, 0,5% e 0,1% respectivamente, sendo ainda empregado um padrão de referência para estes testes. A metodologia aplicada para os testes foi baseada na norma 12.713:2004 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) no Laboratório de Meio Ambiente da Universidade da Região de Joinville-Univille da cidade de Joinville-SC.

RESULTADOS

Os resultados deste estudo são apresentados em duas etapas. A Tabela 2 apresenta os resultados quantitativos e a variação dos valores médios obtidos dos ensaios de pH, turbidez, nitrato e nitrito comparativamente a Resolução Conama 357/2005.

Tabela 2: Resultados dos ensaios físico-químicos referentes a combustão do diesel S500 e blends de butanol provenientes da descarga molhada.

Parâmetro	Concentração			CONAMA 357/2005
	DS500	DS500B3	DS500B6	
pH	3,35 ± 0,16	3,59 ± 0,13	3,62 ± 0,18	6,00 a 9,00
Turbidez [UNT]	32,16 ± 1,10	29,5 ± 2,50	25,88 ± 2,10	100,00
Nitrato [mg.L ⁻¹]	2,17 ± 0,07	1,7 ± 0,10	2,8 ± 0,09	10,00
Nitrito [mg.L ⁻¹]	0,755 ± 0,02	0,774 ± 0,02	0,638 ± 0,03	1000,00
Nitrogênio [mg.L ⁻¹]	2,2 ± 0,12	1,10 ± 0,15	0,50 ± 0,15	3,70

Os efeitos observados para os valores de pH obtidos nesta pesquisa denotam aumento no valor do pH, tanto para o processo de combustão sem catálise e com catálise. Os dados sugerem que a adição de butanol no diesel reduz a acidificação dos gases solubilizados das amostras em consequência das emissões de poluentes atmosféricos. Comparando-se os valores determinados na análise, comprova-se que a amostra de DS500 apresentou menor valor de pH em relação às demais amostras, confirmando que a adição de butanol no diesel gera redução nas emissões de compostos poluentes causadores da acidificação das amostras. Uma justificativa plausível se deve ao fato do butanol apresentar um maior percentual de oxigênio em sua molécula, fato que permite uma combustão mais completa (Zhang, 2014). A redução do pH também pode ser atribuída pelo fato do DS500 apresentar enxofre em sua composição, que convertidos em ácido resultam em redução do pH da amostra. (Jin, 2011) reporta sobre a acidez na água devido a presença de poluentes primários, como dióxido de enxofre, óxidos de nitrogênio e dióxido de carbono atmosférico dissolvido, provenientes de emissões atmosféricas.

As amostras para análises de turbidez foram obtidas em triplicata para cada combustível, minimizando os possíveis desvios do ensaio. As amostras foram coletadas mantendo-se as seguintes variáveis do processo controladas: rotação do motor, tempo de análise, metodologia de limpeza da coluna de absorção, temperatura na saída do motor e volume de amostra. O material particulado proveniente da combustão do óleo diesel é responsável pela turbidez na água absorvida, e deve diminuir com a adição de biodiesel. A adição de biodiesel ao diesel até certa porcentagem resulta em uma diminuição na emissão de NOx.

A adição de butanol ao óleo diesel possibilita a fragmentação nas emissões de material particulado, contribuindo para a redução da poluição atmosférica. Neste trabalho não foi observado mudanças significativas na turbidez da água sendo justificada pela retenção de material particulado no interior da coluna cujos efeitos podem ter resultado em valores de turbidez acima do esperado. Com base nestes valores, a turbidez atendeu ao limite máximo permitido pela Resolução Conama 357/2005 (100 UNT).

A Tabela 3 apresenta uma relação da sensibilidade do microcrustáceo *Daphnia magna* como resposta aos efeitos do diesel S500 e dos seus respectivos derivados aditivados como resposta aos efeitos da exposição destes organismos conforme quando da sua exposição a toxicidade dos gases dissolvidos na água proveniente da combustão. A utilização do microcrustáceo *Daphnia magna* para bioensaios permite mensurar o efeito tóxico de substâncias químicas presentes na água por serem facilmente cultivados em laboratório (Scherbate, 2014). As análises foram realizadas empregando as seguintes concentrações para os ensaios de toxicidade aguda: 0,10%, 0,50%, 1,0%, 2,0% e 5,0% para as amostras coletadas da solubilização dos gases na água da coluna de absorção. A amostra contendo 0% da água de absorção (água de cultivo) foi utilizada como padrão de ensaio, não sendo constatada mortalidade no intervalo de tempo de 48 horas de ensaio.

Tabela 3: Resultados do ensaio de toxicidade referente a combustão (S500 puro) e (S500A%).

Concentração	5%	2%	1%	0,5%	0,1%
DS500	100%	100%	70%	40%	30%
DS500B3	100%	100%	70%	30%	18%
DS500B6	100%	100%	65%	27%	10%

Os resultados da Tabela 3 demonstram uma redução na taxa de letalidade de *D. magna* do diesel S500 com blendas de butanol 0 em relação ao diesel S500. Neste contexto, A poluição proveniente da combustão também atinge o ambiente marinho, principalmente por meio de embarcações que possuem motor de “saída molhada”, sendo a emissão destes gases realizado diretamente na água, alterando o pH e a turbidez do local. As alterações citadas podem interferir negativamente na biota marinha (Halpern, 2008). A adição de compostos oxigenados como metanol, butanol e etanol ao diesel melhoram sua combustão, principalmente pelo fato destes solventes oxigenados apresentarem elevado índice de octanagem, mantendo o rendimento do motor, além de serem produzidos por fontes de biomassa renováveis (Zhang, 2014).

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste estudo sugerem que o uso de combustíveis fósseis pode agravar problemas ecológicos no que tange a emissão de poluentes. As médias de cada parâmetro analisado sofreram decréscimo conforme o aumento da porcentagem de butanol nas blendas. O pH ainda não atingiu os valores desejados neste estudo conforme o disposto na Resolução CONAMA 357/2005. Nota-se se que conforme a quantidade de butanol é aumentada há uma significativa diminuição na quantidade de nitrito liberada. Uma justificativa aceitável se deve provavelmente pela presença de oxigênio no butanol, que facilita a passagem de nitrito para nitrato durante a combustão, já que o nitrato é um composto eletronicamente mais estável.

Os ensaios de toxicidade aguda para o bioindicador *Daphnia magna* demonstram para o intervalo de tempo de 48 horas a menor taxa de letalidade na presença de butanol, sendo uma opção rentável ao meio ambiente por minimizar os efeitos de toxicidade decorrentes dos gases tóxicos solubilizados na água.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABNT. NBR 12713 Toxicidade aguda - Método de ensaio com *Daphnia* spp (Crustacea, Cladocera) Brasil: Associação Brasileira de Normas Técnicas. 2011.
2. ANP.(2011). <http://www.anp.gov.br/?pg=59047&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1327357979291>.
3. BAIRD, C. Química Ambiental. 2. Ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.
4. BRUNETTI, F. Motores de combustão interna. 3. ed.v. 1 e 2. São Paulo: Blucher, 2012.
5. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE [CONAMA]. Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>>. Acesso em: 25 nov. 2015.
6. HALPERN, B. S.; WALBRIDGE, S.; SELKOE, K. A.; KAPPEL, C. V.; MICHELI, F.; D'AGROSA, C.; BRUNO, J. F.; CASEY, K. S.; EBERT, C.; FOX, H. E.; FUJITA, R.; HEINEMANN, D.; LENIHAN, H. S.; MADIN, E. M. P.; PERRY, M. T.; SELIG, E. R.; SPALDING, M.; STENECK, R.; WATSON, R. A Global Map of Human Impact on Marine Ecosystems. Science. Issue 5865, v.319, p.948-952, 2008
7. JIN, Chao et al. Progress in the production and application of n-butanol as a biofuel. Renewable And Sustainable Energy Reviews, [s.l.], v. 15, n. 8, p.4080-4106, 2011.
8. SCHERBATE, V. G. Avaliação da toxicidade aguda de fotocatalisadores de nióbio em *Daphnia magna* e *E. Artemia salina*. Trabalho de conclusão de curso - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Graduação em Química Tecnológica com Ênfase em Ambiental. 2014.
9. ZHANG, Z. H.; BALASUBRAMANIAN. R. Influence of butanol addition to diesel-biodiesel blend on engine performance and particulate emissions of a stationary diesel engine. Energy. v.119, p.530-536, 2014.