



## AVALIAÇÃO DAS EMISSÕES DE COMPOSTOS CARBONÍLICOS PROVENIENTES DA COMBUSTÃO DE MISTURAS COMBUSTÍVEIS DE DIESEL COM ALTO TEOR DE BODIESEL

<sup>1</sup> Julia Bahia Hufnagel Cavalcante (SENAI CIMATEC) – [jbhcavalacante@gmail.com](mailto:jbhcavalacante@gmail.com); <sup>2</sup> Lílian Lefol Nani Guarieiro (UFBA) – [lilianguarieiro@gmail.com](mailto:lilianguarieiro@gmail.com); <sup>3</sup> Jeancarlo Pereira dos Anjos (UFBA) – [jeancarlopanjos@gmail.com](mailto:jeancarlopanjos@gmail.com); <sup>4</sup> Ingrid Marcela Melo Cardozo (UFBA) – [imerce24@gmail.com](mailto:imerce24@gmail.com); <sup>5</sup> Eliete Costa Alves (SENAI CIMATEC) – [eliete.alves@fieb.org.br](mailto:eliete.alves@fieb.org.br); <sup>6</sup> Victor Silvério (SENAI CIMATEC) – [silverio\\_victor@hotmail.com](mailto:silverio_victor@hotmail.com).

**Resumo:** As emissões de Compostos Carbonílicos (CC) provenientes da exaustão de motores diesel e seus impactos ambientais são pouco conhecidos quando se trata de misturas combustíveis diesel com alto teor de biodiesel. Assim, o objetivo do trabalho foi avaliar as emissões desses CC oriundos do processo de combustão de misturas diesel com alto teor de biodiesel para que medidas regulamentárias sejam estabelecidas para controle das emissões dessa classe de compostos. Os CC foram coletados na exaustão oriunda da combustão de misturas B10, B20, B40 e B50 (onde BX, B significa o biodiesel na mistura diesel/biodiesel e X o percentual adicionado de biodiesel de OGR). A amostragem dos CC foi realizada com solução ácida de 2,4-DNPHi e analisados por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). Os resultados mostraram formaldeído como composto majoritário e que quanto maior o teor de biodiesel adicionado no diesel, maior será as emissões de CC totais.

**Palavras-Chaves:** Emissões; Compostos carbonílicos; Biodiesel; Misturas combustíveis.

## EVALUATION OF CARBONYL COMPOUNDS EMISSIONS FROM THE OF DIESEL FUELS COMBUSTION WITH HIGH BODIESEL CONTENT

**Abstract:** The emission of Carbonyl Compounds (CC) from diesel exhaust and its environmental impacts are poorly understood when it comes to diesel with high biodiesel content. Thus, the objective of the work was to evaluate the emissions of these CCs from the combustion process of diesel blends with high biodiesel content for regulatory measures are established to control the emissions of this class of compounds. The CCs were collected in the exhaust from the combustion of blends B10, B20, B40 and B50 (the BX level, B means biodiesel in the diesel/biodiesel blend and X is the percentage added of OGR biodiesel). The samples were analyzed by high-performance liquid chromatography (HPLC) with acid solution of 2,4-DNPHi. The results showed formaldehyde as the major compound and that the higher the biodiesel content added in diesel, the higher the total CC emissions.

**Keywords:** Emission; Carbonyl Compounds; Biodiesel; Fuel.



## 1. INTRODUÇÃO

Atualmente, a emissão veicular em muitos centros urbanos em todo o mundo e também no Brasil está sendo considerada uma das mais importantes fontes de poluição do ar. Esse aumento nas emissões pode ser associado à crescente demanda de veículos com motores diesel. A queima de combustíveis fósseis é considerada uma das principais fontes de substâncias tóxicas para o ar, como os Compostos Carbonílicos (CC). Os CC em particular geram extremo impacto na química atmosférica, pois são precursores de radicais livres e ozônio além de afetarem a qualidade do ar urbano. Entretanto, o impacto na saúde humana causado por esses compostos é o mais agravante por serem considerados como compostos carcinogênicos pela Agência Internacional de Pesquisas sobre o Câncer (IARC) [1,2].

Como alternativa para diminuição das emissões veiculares, o biodiesel, que é um combustível renovável oxigenado, pode ser misturado ao diesel em qualquer proporção sem que haja a necessidade de modificação no veículo. Pesquisas [1,3] têm demonstrado que a utilização de misturas diesel/biodiesel podem reduzir as emissões de materiais particulados e hidrocarbonetos totais oriundas de motores ciclo diesel. Entretanto, alguns estudos mostram que a mistura de biodiesel ao diesel pode aumentar as emissões de CC para a atmosfera. Chai et al. [4] apresentaram resultados com maiores emissões totais de CC ao utilizar B100 quando comparado a B50. Pinto et al. [3] constataram em sua pesquisa que o combustível B3-diesel aumenta as emissões de CC quando comparado com os resultados de B0-diesel. Fontaras et al. [1] avaliaram treze CC utilizando combustível B10. O resultado apresentou um aumento de formaldeído e acroleína quando comparado ao diesel puro. Porém, alguns compostos tiveram suas emissões diminuídas dependendo da matéria-prima do biodiesel utilizado. Guarieiro et al. [5] avaliaram a emissão de formaldeído e acetaldeído em locais afetados por veículos ciclo diesel e observaram que a adição de biodiesel ao diesel aumentava a emissão destes compostos.

Apesar de pesquisas sobre as emissões de compostos regulamentados (CO, CO<sub>2</sub> e NO<sub>x</sub>) oriundos da combustão de misturas de biodiesel/diesel serem encontradas na literatura, as emissões de compostos não regulamentados por lei, como os CC, não possuem pesquisas extensas [6]. Por isso, uma conclusão a respeito dos efeitos do biodiesel nas emissões de CC não foi alcançada até o momento devido aos diferentes métodos de teste e misturas combustíveis utilizados.

Dessa forma, o presente trabalho teve como objetivo avaliar as taxas de emissão dos CC oriundos da exaustão de um motor diesel montado sob um dinamômetro utilizando misturas de diesel com alto teor de biodiesel (B10, B20, B40 e B50) para apoiar medidas regulamentárias para controle e redução das emissões de CC.

## 2. METODOLOGIA

### 2.1 Teste das misturas combustíveis



As misturas combustíveis foram preparadas variando a concentração de Biodiesel (B100) em Diesel (B10), sendo o Biodiesel proveniente de gordura residual de fritura obtido através de doação. Foram preparados cinco lotes de misturas combustíveis de 140 litros cada, sendo adicionado 0,1% do volume um aditivo otimizador TECCOM<sup>®</sup>. As misturas combustíveis foram preparadas com uma antecedência mínima de 24h de cada teste e foram analisadas conforme as normas NBR 7148/13, NBR 10441/14, ASTM D6304, ASTM D93 e ASTM D5453. Os resultados dos testes podem ser visualizados na Tabela 1 [7-11].

Tabela1. Propriedades das misturas combustíveis preparadas a partir da mistura de biodiesel em diesel

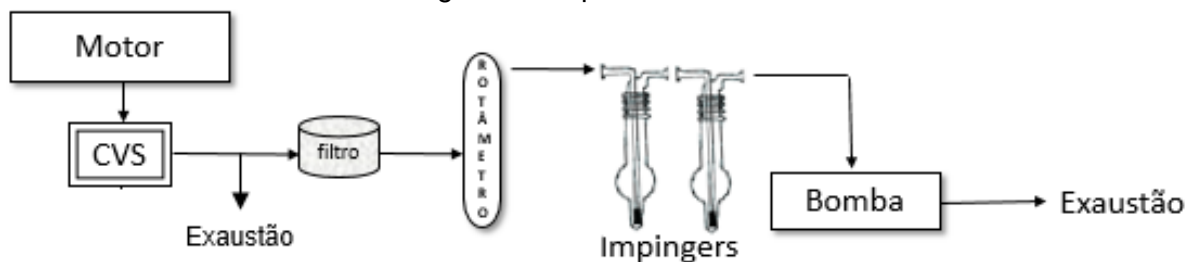
Características	Unidades	B10	B20	B40	B50
Massa específica à 20°C	Kg/m <sup>3</sup>	835,3	842	842	842
Viscosidade cinemática à 40°C	mm <sup>2</sup> /s	4,36	4,79	4,79	4,79
Teor de água	mg/Kg	0,021	0,06	0,04	811
Enxofre Total	mg/Kg	6,5	8,0	11,7	12,3
Ponto de fulgor	°C	57,3	61,2	66,3	69,3

## 2.1 Amostragem de Compostos Carbonílicos

Para amostragem dos CC, foi utilizado um motor ciclo diesel (modelo MS 3.9T, 4 cilindros, potência 59 kW, rotação máxima 1800 rpm e aspiração turbo) acoplado a um dinamômetro estacionário (AVL com capacidade de absorver até 240 kW). Um sistema de diluição tipo CVS (do inglês *Constant Volume Sampling*) foi utilizado para diluir uma alíquota da exaustão. As condições do motor estabelecidas foram: carga de 50% e 1500 rpm. Foram realizadas coletas em triplicata dos CC utilizando dois *impingers* em série contendo 25 mL de solução de 2,4-DNPHi 75 mg/L com 1 mL do catalisador Ácido Fosfórico 1N. O método de amostragem com *impinger* foi escolhido por se mostrar mais eficiente e com menor erro, como apontado em pesquisas [2]. Um branco do ar de diluição foi coletado para controle, também em triplicata. Todos os CC que foram amostrados nos *impingers* se converteram por reação em derivados de hidrazonas correspondentes. A coleta teve 2 L/min de fluxo de emissão controlado proveniente de uma fração da exaustão do motor utilizando um rotâmetro, durante 5 minutos e com taxa de diluição média de 20/1 (ar de diluição/exaustão). As condições de coleta estabelecidas foram baseadas na norma NBR 12026 [12]. O esquema de coleta pode ser visto na Figura 1.



Figura 1. Esquema de coleta de CC



## 2.1 Avaliação dos Compostos Carbonílicos utilizando HPLC

As condições cromatográficas de análise dos CC foram estabelecidas conforme prospecção na literatura e testes realizados para desenvolvimento do método. O método foi desenvolvido utilizando um Cromatógrafo líquido de alta eficiência (HPLC) da marca Shimadzu (modelo LC-20AT), equipado com uma unidade de bombeamento de solvente quaternária, um injetor automático (SIL-20AHT), um detector de arranjo de diodos (SPD-M20A), desgaseificador (DGU-205), forno para coluna (CTO-20A) e uma interface controladora (CBM-20A). As separações dos CC foram realizadas empregando-se uma coluna SHIMADZU® VP-ODS (250 x 4.6 mm ID; tamanho de partícula de 4,6  $\mu\text{m}$ ) conectada a uma pré-coluna SHIMADZU® GVP-ODS (4.6 mm ID x 10 mm).

A otimização da separação cromatográfica foi feita a partir de injeções da mistura padrão de 14 CC (Formaldeído, Acetaldeído, Acroleína, Acetona, Propionaldeído, Crotonaldeído, Metacroleína, 2-Butanona, Butiraldeído, Benzaldeído, Valeraldeído, Ciclohexanona, p-Tolualdeído, Hexaldeído), adquirida da SIGMA-ALDRICH®, diluído a 500  $\mu\text{g L}^{-1}$  para avaliação do fluxo, gradiente e temperatura do forno. Após alguns testes, o método escolhido teve um fluxo de 1,0  $\text{mL min}^{-1}$ , um volume de injeção de 10  $\mu\text{L}$  e comprimento de onda de 360 nm. O gradiente da fase móvel contendo uma mistura de água (solvente A) e Acetonitrila (solvente B) foi: 0-2 min: 45% a 75% B; 2-10 min: 75% B; 10-23 min: 75% a 100% B; 23-25 min: 100% B; 25-27 min: 100% a 50%, 27-30 min: 50%.

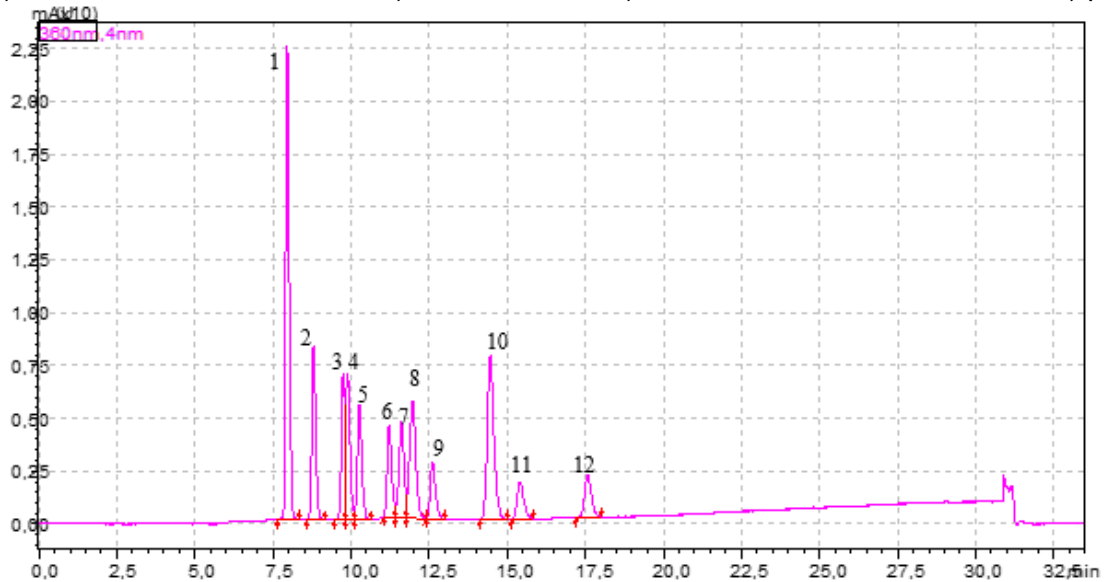
## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O cromatograma do padrão injetado (Figura 2) apresentou boa separação de 12 CC com uma ótima resolução.





Figura 2. Cromatograma da mistura Padrão 14 CC 500 µg/L. Na ordem:1) Formaldeído, 2) Acetaldeído, 3) Acroleína, 4) Acetona, 5) Propionaldeído, 6) Crotonaldeído, 7) Metacroleína, 8) 2-Butanona + Butiraldeído, 9) Benzaldeído, 10) Valeraldeído+Ciclohexanona, 11) p-



A validação do método foi feita a partir do desenvolvimento da curva analítica contendo as concentrações de 10, 25, 50, 100, 250, 500 e 1000 µg/L. Foram avaliados também os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) prático e teórico de cada CC. O LD foi considerado como  $3 \times (s / a)$ , onde “s” é o desvio padrão do coeficiente linear da curva analítica e “a” é o coeficiente angular. Já o LQ foi calculado como  $10x$ . Os LD e LQ teóricos dos compostos foram ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ): 4,437 e 14,791 (formaldeído), 4,762 e 15,872 (acetaldeído), 7,669 e 25,566 (acroleína), 3,47 e 11,567 (acetona), 4,722 e 15,739 (propionaldeído), 6,677 e 22,256 (crotonaldeído), 11,662 e 38,873 (metacroleína), 9,901 e 33,005 (2-butanona+butiraldeído), 12,498 e 41,661 (benzaldeído), 4,523 e 15,077 (valeraldeído+ciclohexanona), 7,961 e 26,535 (p-Tolualdeído), 7,377 e 24,591 (hexaldeído), respectivamente. Todas as amostras coletadas durante o estudo apresentaram níveis de CC acima de seus respectivos LD.

A Figura 3 apresentam as concentrações dos CC que foram coletados no primeiro e no segundo *impingers*, separadamente, para que se possa validar o método de coleta. Como é possível perceber, o *impinger 2* apresentou menores emissões comparado ao *impinger 1* (Figura 3), o que é esperado, pois o segundo *impinger* é apenas para coletar aqueles CC que não reagiram com a 2,4 DNPHi presente no primeiro *impinger*.

Na Figura 4 estão apresentadas as concentrações médias dos CC separados pela coleta das emissões provenientes das diferentes misturas combustíveis. Foi possível perceber que o formaldeído foi o composto majoritário em todos os combustíveis, seguido por acetaldeído. Essa verificação é também observada nos estudos de Chai et al. e Guarieiro et al. [4,5].



Figura 3. Concentração dos CC amostrados em cada *impinger*

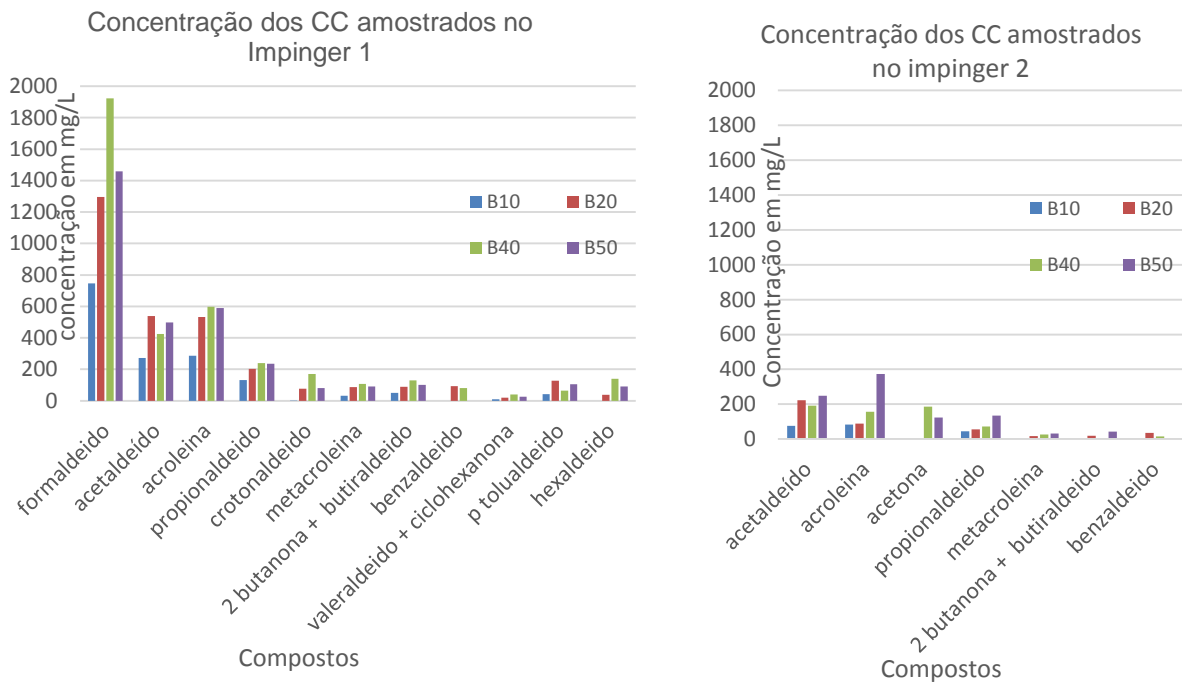
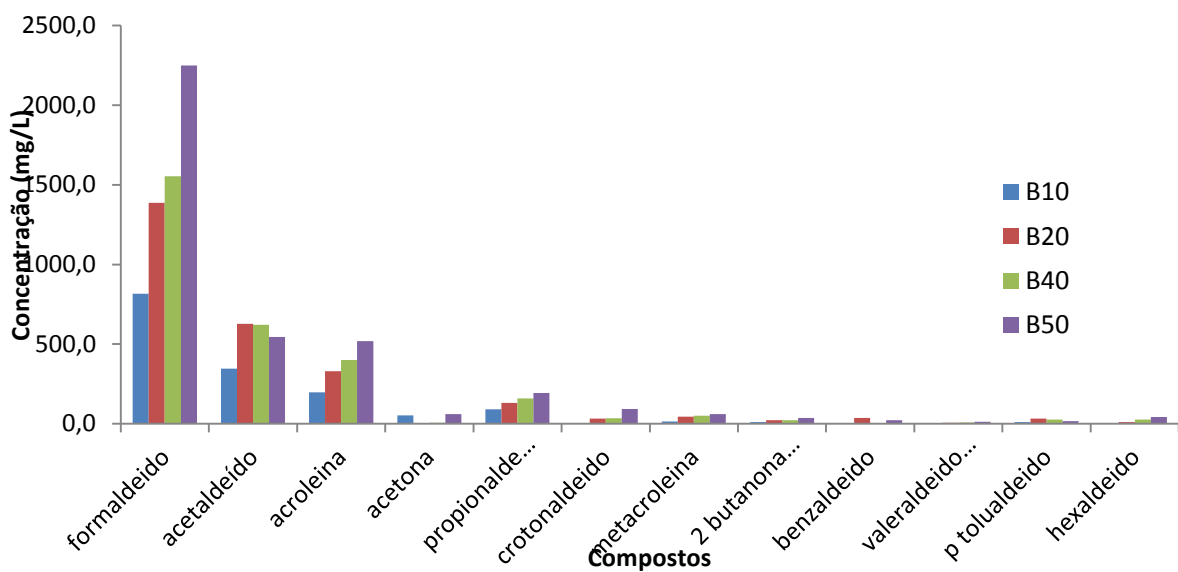


Figura 4. Concentração média dos CC emitidos por mistura combustível





Ao analisar os CC, acroleína, propionaldeído, crotonaldeído, metacroleína, 3-butanona+butiraldeído, valeraldeído+ciclohexanona e hexaldeída, verifica-se uma tendência de aumento nas emissões a medida que se aumenta a porcentagem de biodiesel na mistura combustível. Isso se justifica pelo fato do biodiesel possuir oxigênio em sua cadeia que proporciona a formação de CC quando queimado. Esse comportamento foi constatado também nas pesquisas de Chai et al., Liu et al. e Guarieiro et al. [3, 5, 13]. Os outros compostos não apresentaram tendência clara de aumentou ou redução variando as proporções de biodiesel em diesel.

#### 4. CONCLUSÃO

O presente trabalho avaliou o resultado da coleta de emissões de CC em um motor ciclo diesel utilizando misturas combustíveis B10, B20, B40 e B50. Os resultados mostraram uma maior emissão de formaldeído em todas as misturas e o B50 com maior volume de emissão total. O fato de o formaldeído ser o composto emitido em maior concentração gera uma preocupação visto que é classificado no Grupo 1 (carcinogênico humano) pela Agência Internacional de Pesquisas sobre o Câncer (IARC) por sua carcinogenicidade. Estes resultados devem ser cuidadosamente analisados devido ao fato da adição de biodiesel ao diesel ser apoiada por medidas regulamentárias. Acredita-se que estudos mais avançados devem ser feitos para que se tenha um resultado mais conclusivo acerca desse biocombustível e seu impacto em combustões veiculares.

#### 5. REFERÊNCIAS

- <sup>1</sup> FONTARAS, Georgios, et al. Effects of low concentration biodiesel blends application on modern passenger cars. Part 2: Impact on carbonyl compound emissions. **Environmental Pollution**, v.158, p.2496-2503. 2010
- <sup>2</sup> GUARIEIRO, Lílian L.N., et al. Emission profile of 18 carbonyl compounds, CO, CO<sub>2</sub>, and NO<sub>x</sub> emitted by a diesel engine fuelled with diesel and ternary blends containing diesel, ethanol and biodiesel or vegetable oils. **Atmospheric Pollution Research**, v.43, p. 2754-2761. 2009;
- <sup>3</sup> PINTO, Jurandir P., et al. Carbonyl concentrations from sites affected by emission from different fuels and vehicles. **Atmospheric Pollution Research**, v.5, p. 404-410. 2014;
- <sup>4</sup> CHAI, M. et al. The use of biodiesel blends on a non-road generator and its impacts on ozone formation potentials based on carbonyl emissions. **Environmental Pollution**, v.178, p.159-165. 2013;



- <sup>5</sup> GUARIEIRO, L.L.N. et al. Acetaldehyde and formaldehyde concentrations from sites impacted by heavy-duty diesel vehicles and their correlation with the fuel composition: Diesel and diesel/biodiesel blends. **Fuel**, v.92, p. 258-263. 2012;
- <sup>6</sup> KARAVALAKIS, G. et al. Impact of biodiesel on regulated and unregulated emissions, and redox and proinflammatory properties of PM emitted from heavy-duty vehicles. *Science of The Total Environment*, v.584-585, p. 1230-1238. 2017;
- <sup>7</sup> ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7148/13: Derivados de Petróleo – Determinação de massa específica, densidade relativa e °API – Método do densímetro**. Rio de Janeiro. 2013;
- <sup>8</sup> ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10441/14: Derivados de Petróleo – Determinação da viscosidade cinemática e cálculo da viscosidade dinâmica**. Rio de Janeiro. 2014;
- <sup>9</sup> AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D6304: Método de ensaio padrão para Determinação de água em produtos petrolíferos, óleos lubrificantes e aditivos por titulação coulométrica de Karl Fischer**.
- <sup>10</sup> AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D93: Métodos de ensaio padrão para Ponto de fulgor usando o aparelho Pensky-Martens de vaso fechado**.
- <sup>11</sup> AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D5453: Standard Test Method for Determination of Total Sulfur in Light Hydrocarbons, Spark Ignition Engine Fuel, Diesel Engine Fuel, and Engine Oil by Ultraviolet Fluorescence**.
- <sup>12</sup> ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12026: Veículos rodoviários automotores leves - Determinação da emissão de aldeídos e cetonas contidos no gás de escapamento, por cromatografia líquida - Método DNPH**. Rio de Janeiro. 2016;
- <sup>13</sup> LIU, Y.Y. et al. Carbonyl Compounds and Toxicity Assessments of Emissions from a Diesel Engine Running on Biodiesels. **Journal of the Air & Waste Management Association**, v.59, p.163-171. 2009.