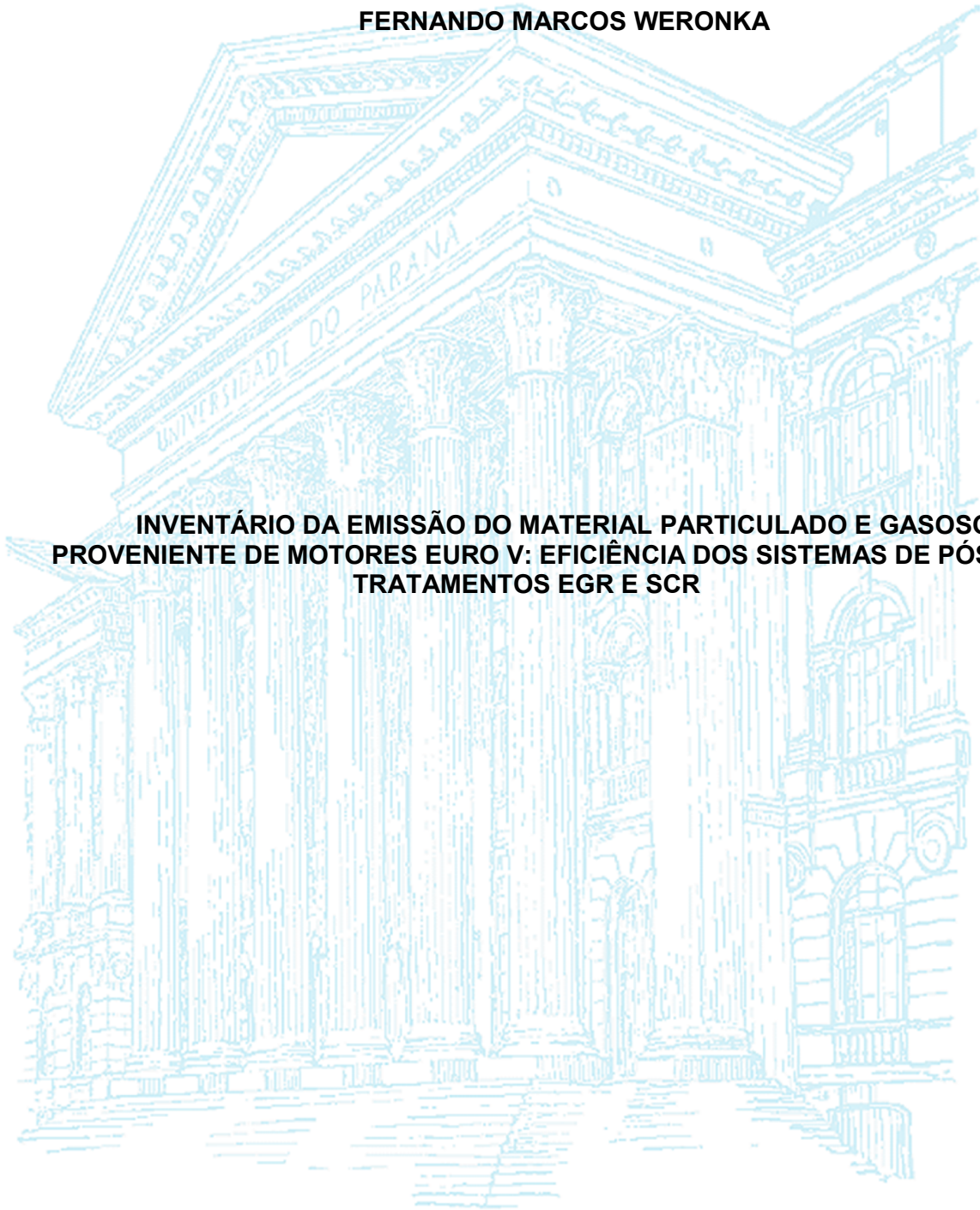


**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL**

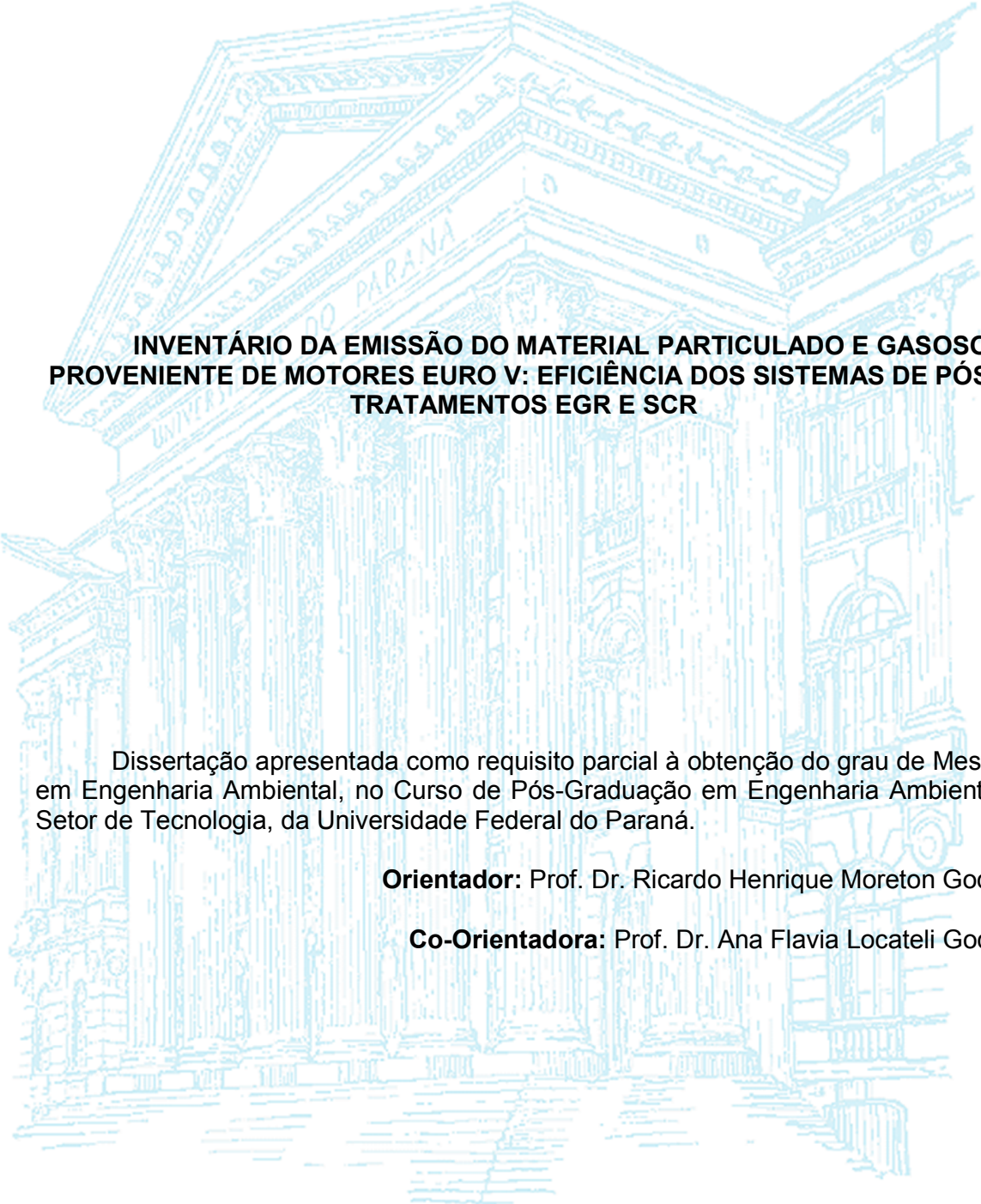
**FERNANDO MARCOS WERONKA**

**INVENTÁRIO DA EMISSÃO DO MATERIAL PARTICULADO E GASOSO  
PROVENIENTE DE MOTORES EURO V: EFICIÊNCIA DOS SISTEMAS DE PÓS-  
TRATAMENTOS EGR E SCR**



**CURITIBA**  
**2015**

**FERNANDO MARCOS WERONKA**



**INVENTÁRIO DA EMISSÃO DO MATERIAL PARTICULADO E GASOSO  
PROVENIENTE DE MOTORES EURO V: EFICIÊNCIA DOS SISTEMAS DE PÓS-  
TRATAMENTOS EGR E SCR**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Ambiental, no Curso de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Setor de Tecnologia, da Universidade Federal do Paraná.

**Orientador:** Prof. Dr. Ricardo Henrique Moreton Godoi

**Co-Orientadora:** Prof. Dr. Ana Flavia Locateli Godoi

**CURITIBA  
2015**

---

W496i

Weronka, Fernando Marcos

Inventário da emissão do material particulado e gasoso proveniente de motores euro V : eficiência dos sistemas de pós-tratamentos EGR e SCR/ Fernando Marcos Weronka. – Curitiba, 2015.

77 f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental, 2015.

Orientador: Ricardo Henrique Moreton Godoi – Co-orientador: Ana Flávia Locateli Godoi.

Bibliografia: p. 69-77.

1. Ar - Poluição. 2. Veículos a motor - Poluição - Prevenção e controle. 3. Motor diesel. 4. Biodiesel. I. Universidade Federal do Paraná. II. Godoi, Ricardo Henrique Moreton. III. Godoi, Ana Flávia Locateli . IV. Título.

CDD: 621.43610286

---

**TERMO DE APROVAÇÃO**  
FERNANDO MARCOS WERONKA

**INVENTÁRIO DA EMISSÃO DO MATERIAL PARTICULADO E GASOSO  
PROVENIENTE DE MOTORES EURO V: EFICIÊNCIA DOS SISTEMAS DE PÓS-  
TRATAMENTOS EGR E SCR**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Ambiental, no Curso de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Setor de Tecnologia, da Universidade Federal do Paraná.

BANCA EXAMINADORA



---

Prof. Dr. Ricardo Henrique Moreton Godoi  
Orientador



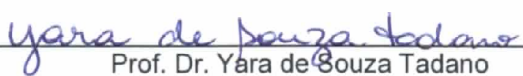
---

Prof. Dr. Ana Flavia Locateli Godoi  
Co-Orientadora



---

Prof. Dr. Carlos Gilmar Zucolotto Junior  
Faculdade do Centro Leste - UCL



---

Prof. Dr. Yara de Souza Tadano  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR

Curitiba  
2015

## EPÍGRAFE

“Só é teimosia se estiver errado. Se estiver certo é seguir seus princípios.”  
(Hugh Laurie)

## RESUMO

A necessidade de melhorar a qualidade do ar tem levado à crescente restrição dos padrões de emissões veiculares, instigando o desenvolvimento de tecnologias menos poluidoras e combustíveis mais limpos. Nesse sentido, o presente estudo teve como objetivo avaliar: (a) os impactos do sistema de pós-tratamento baseado na redução catalítica seletiva (SCR) sobre as emissões do motor Euro V em condições de carga e marcha lenta (M.L.) em dinamômetro e os efeitos da adição de diferentes porções de biodiesel ao diesel fóssil; e (b) a geração de material particulado (MP) em marcha lenta de veículos comerciais com especificações Euro V, equipados com o sistema de recirculação dos gases de exaustão (EGR) e SCR, e Euro III, sem sistema de pós-tratamento, amostrados próximo ao escapamento dos veículos comerciais. Em bancada analisou-se as emissões de um motor Euro V com SCR, abastecido com B-5 e B-20 e submetido ao Ciclo Transiente Europeu (ETC) e a M.L. Nesse experimento foram medidas as emissões de óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ), hidrocarbonetos (HC), monóxido de carbono (CO), metano ( $\text{CH}_4$ ), MP e black carbon (BC), de acordo com as seguintes condições: B-5 com SCR ligado; B-5 com SCR desligado; B-5 em M.L.; B-20 com SCR ligado; B-20 com SCR desligado; B-20 em M.L. Nos experimentos com veículos comerciais, avaliou-se o MP gerado em M.L. segundo a sua composição, tamanho aerodinâmico, concentração de BC e íons solúveis, analisadas pelas técnicas de Fluorescência de raios-X, impactador inercial MOUDI, *Aetalômetro* e Cromatografia iônica, respectivamente. Neste experimento utilizou-se caminhões Euro III e Euro V com SCR ou EGR, abastecidos da seguinte maneira: Euro III com S-500; Euro V-SCR com S-10; Euro V- EGR com S-10; Euro V – EGR(2) com S-10(2). Os resultados na bancada mostraram que o SCR reduziu cerca de 85% da geração de  $\text{NO}_x$  para B-5 e B-20, reduzindo ainda a geração de BC. Também identificou-se que a utilização de B-20 reduziu a geração de MP, contudo acarretou, por outro lado, em um aumento da emissão de  $\text{NO}_x$ . Em relação a M.L., nota-se que os poluentes gasosos foram semelhantes ou superiores aos do ciclo ETC, mas o contrário foi observado para o MP, cuja emissão chegou a ser dez vezes menor. A comparação entre os testes em M.L. apontou que o uso de uma porção maior de biodiesel diminuiu a geração de MP e HC, sem aumentar significativamente a geração de  $\text{NO}_x$ . Os testes realizados na segunda experimentação, com veículos comerciais, mostraram que caminhões Euro III emitiram maior quantidade de MP, BC e maiores níveis de elementos como o enxofre e de íons solúveis. Na relação entre veículos Euro V com diferentes sistemas de pós-tratamento, observou-se que o EGR apresentou maiores níveis de emissão de MP e BC e semelhantes quanto a composição elementar e de íons solúveis. Quanto ao tamanho aerodinâmico, todos os veículos apresentaram majoritariamente partículas menores que  $1\mu\text{m}$ . Conclui-se que o sistema SCR é eficiente na redução de  $\text{NO}_x$ , já o uso de biodiesel está relacionado a diminuição do MP e aumento dos  $\text{NO}_x$ . Nas análises relacionadas a M.L. observou-se que, em bancada, os valores de emissões foram representativos, já nos testes em veículos comerciais verificou-se que o EGR foi mais poluente que o SCR. Percebeu-se que houve grande evolução entre as normas Euro III e Euro V, contudo boa parte das partículas do MP gerado pelos motores regulamentados por ambas as normas apresentam tamanho suficiente para ultrapassar a barreira brônquio-alveolar.

Palavras-chave: Poluição atmosférica, Euro V, SCR, EGR, Diesel, Biodiesel.

## ABSTRACT

The necessity to improve air quality forced the increasing restriction of vehicle emissions standards, and encouraged the development of less polluting technologies and cleaner fuels. In such context, the present study aimed to evaluate (a) the impacts of the selective catalytic reduction (SCR) aftertreatment system on Euro V engine emissions working in two different conditions: load and idle speed, using an engine dynamometer, as well as the effects of different amounts of biodiesel added to fossil diesel; and (b) the generation of particulate matter in commercial vehicles with Euro V specifications, equipped with the exhaust gas recirculation (EGR) system and selective catalytic reduction (SCR) aftertreatment system, and Euro III, without aftertreatment system, sampled nearby their exhaust pipe. In the lab, the emissions of an Euro V engine equipped with SCR system, fuelled with biodiesel B-5 and B-20 and submitted to the European Transient Cycle (ETC) and idle speed were analyzed. In this experiment the concentrations of nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>), hydrocarbons (HC), carbon monoxide (CO), methane (CH<sub>4</sub>), particulate matter (PM), and black carbon (BC) were measured according to the following conditions: B-5 with SCR on; B-5 with SCR off; B-5 in idle speed; B-20 with SCR on; B-20 with SCR off; B-20 idle speed. In the experiments performed with commercial vehicles, the PM generated in idle speed was evaluated in respect to their composition, aerodynamic size and the concentration of BC and soluble ions, analyzed by X-Ray Fluorescence, Moudi inertial impactor, Aethalometer and Ion Chromatography, respectively. For this experiment trucks with Euro III engine fuelled with S-500 and none aftertreatment and Euro V engine fuelled with S-10 equipped with SCR or EGR were used. A second Euro V engine equipped with an EGR system – EGR(2) - fuelled with a diesel coming from a different provider - S-10(2). The results from the dynamometer showed that SCR reduced about 85% the NO<sub>x</sub> generation when using B-5 and B-20, and also the BC concentration, in a lesser extent. In addition, it was found that the use of B-20 reduced the generation of PM, but, on the other hand, resulted in an increase of NO<sub>x</sub> emissions. For idle speed the concentrations of polluting gases are either similar or superior to those of the ETC cycle, but for MP they are though ten times lesser. The comparison among the tests showed that the use of a greater portion of biodiesel decreased the generation of PM and HC, without significantly increasing NO<sub>x</sub> emissions. Tests carried out with commercial vehicles showed that trucks working with Euro III engine emitted larger amount of PM, BC and higher levels of elements such as sulphur and soluble ions. Comparing the different aftertreatment systems used in Euro V engines, the EGR showed higher emissions of PM and BC and similar in elemental composition and soluble ions. Concerning the aerodynamic size, all vehicles showed particles smaller than 1µm. The SCR system was effective in reducing NO<sub>x</sub>, and the use of biodiesel is related to decreased PM and increased NO<sub>x</sub> emissions. In the analyzes related to idle speed it was also observed that emissions values were representative, although the tests on commercial vehicles showed EGR as more polluting than SCR system. Furthermore it was noticed that there was a great evolution from the specifications Euro III to Euro V. However, most of the PM generated by both engines is small enough to overcome the bronchial-alveolar barrier.

Keywords: Air pollution, Euro V, SCR, EGR, Diesel, Biodiesel

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Evolução do consumo mundial de petróleo dividido em seus derivados...	20
<b>Figura 2:</b> Diagrama da obtenção de combustíveis em uma refinaria moderna. ....	21
<b>Figura 3:</b> Transesterificação de triglicerídeo.....	23
<b>Figura 4:</b> Esterificação de ácido graxo .....	23
<b>Figura 5:</b> Relação direta entre as normas Euro e Proconve.....	25
<b>Figura 6:</b> Vista do corte transversal do motor Diesel. ....	27
<b>Figura 7:</b> Vista do corte longitudinal do motor Diesel. ....	28
<b>Figura 8:</b> Ciclo de operação do motor a compressão (motor diesel).....	29
<b>Figura 9:</b> Turbo e Intercooler conectados ao motor diesel .....	30
<b>Figura 10:</b> Esquema de funcionamento do sistema de pós-tratamento SCR.....	31
<b>Figura 11:</b> Esquema de funcionamento do sistema de pós-tratamento EGR.....	33
<b>Figura 12:</b> Velocidade e o torque esperados a cada segundo no ciclo ETC. ....	36
<b>Figura 13:</b> Motor acoplado ao dinamômetro AVL instalado no LACTEC.....	37
<b>Figura 14:</b> Equipamentos utilizados para amostragem de MPT .....	41
<b>Figura 15:</b> Equipamentos utilizados para amostragem de MPF.....	42
<b>Figura 16:</b> Micro balança Sartorius modelo MSA2.7S-000-DF.....	44
<b>Figura 17:</b> Deposição de partículas no MOUDI correlacionadas ao corpo humano. ....	45
<b>Figura 18:</b> Espectrômetro de fluorescência de raios X <i>ED-XRF MiniPal 4</i> .....	46
<b>Figura 19:</b> Transmissômetro ótico OT 21 .....	47
<b>Figura 20:</b> Cromatógrafo Iônico Dionex ICS-5000.....	48
<b>Figura 21:</b> Emissão de NO <sub>x</sub> no teste ETC em bancada. ....	50
<b>Figura 22:</b> Emissão compostos legislados no teste ETC em bancada.....	51
<b>Figura 23:</b> Emissão de NO <sub>x</sub> no teste ETC e M.L em bancada.....	53
<b>Figura 24:</b> Emissão de compostos legislados no teste ETC e M.L em bancada.....	54
<b>Figura 25:</b> Emissão de material particulado no teste ETC e M.L em bancada.....	54
<b>Figura 26:</b> Carbono negro resultado do teste ETC e M.L. em bancada. ....	56
<b>Figura 27:</b> Material particulado total resultante dos testes em veículos comerciais. ....	57
<b>Figura 28:</b> Material Particulado Fracionado dos testes em veículos comerciais. ....	59
<b>Figura 29:</b> Percentual da emissão veicular de material particulado de acordo com a capacidade de penetração no sistema respiratório humano .....	60
<b>Figura 30:</b> Carbono negro resultante dos testes em veículos comerciais. ....	61



<b>Figura 31:</b> Concentrações elementares do material particulado emitido durante o teste em veículos comerciais .....	62
<b>Figura 32:</b> Concentrações das espécies aniônicas solúveis. ....	64
<b>Figura 33:</b> Concentrações das espécies catiônicas solúveis.....	65

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Evolução de motores e combustível diesel.....	26
<b>Tabela 2:</b> Especificações técnicas do motor utilizado nesta pesquisa.....	38
<b>Tabela 3:</b> Caracterização dos combustíveis dos experimentos em bancada. ....	38
<b>Tabela 4:</b> Esquema do experimento em bancada .....	39
<b>Tabela 5:</b> Características técnicas dos veículos utilizados nesta pesquisa. ....	40
<b>Tabela 6:</b> Análise dos combustíveis dos testes em veículos comerciais. ....	41
<b>Tabela 7:</b> Especificações Técnicas do MOUDI.....	44
<b>Tabela 8:</b> Filtros internos do FR-X.....	46
<b>Tabela 9:</b> Configuração técnica do Cromatógrafo .....	49
<b>Tabela 10:</b> Emissão de compostos legislados no teste ETC em bancada, em g/kWh .....	51
<b>Tabela 11:</b> Emissão de NO <sub>x</sub> no teste ETC e M.L em bancada, expressos em g/h...53	
<b>Tabela 12:</b> Emissão de compostos legislados no teste ETC e M.L em bancada, em g/h. ....	55
<b>Tabela 13:</b> Concentrações elementares do material particulado emitido durante o teste em veículos comerciais, em µg/m <sup>3</sup> .....	62
<b>Tabela 14:</b> Concentrações das espécies aniônicas solúveis, em µg/m <sup>3</sup> .....	64
<b>Tabela 15:</b> Concentrações das espécies catiônicas solúveis, em µg/m <sup>3</sup> .....	65

## LISTA DE ABREVIações

B-05	-	Diesel com 5% de biodiesel
B-20	-	Diesel com 20% de biodiesel
CH <sub>4</sub>	-	Metano
CO	-	Monóxido de Carbono
EGR	-	Recirculação de Gases de Exaustão
ETC	-	Ciclo Transiente Europeu
HC	-	Hidrocarbonetos
IC	-	Índice de Cetano
M.L.	-	Marcha Lenta
MP	-	Material Particulado
MPF	-	Material Particulado Fracionado
MPT	-	Material Particulado Total
NC	-	Número de Cetano
NH <sub>3</sub>	-	Amônia
NMHC	-	Hidrocarbonetos Não Metânicos
NO <sub>x</sub>	-	Óxidos de Nitrogênio
S-10	-	Diesel com 10 ppm de enxofre
S-500	-	Diesel com 500 ppm de enxofre
SCR	-	Redução Catalítica Seletiva
SO <sub>x</sub>	-	Óxidos de Enxofre
THC	-	Hidrocarbonetos Totais

## LISTA DE SIGLAS

AEA	-	Agencia Europeia do Ambiente
ANFAVEA	-	Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores
ANP	-	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ARLA-32	-	Agente Redutor Líquido Automotivo
CEE	-	Conselho Económico Europeu
CONOMA	-	Conselho Nacional de Meio Ambiente
DPF	-	Filtro de Partículas Diesel
IEA	-	Agencia Internacional de Energia
LAB-AIR	-	Laboratório de Análise e Qualidade do Ar
LACAUT	-	Laboratório de Análise de Combustíveis Automotivos
LAMIR	-	Laboratório de Análise de Minerais e Rochas
LEME	-	Laboratório de Emissões Veiculares
MMA-BR	-	Ministério do Meio Ambiente do Brasil
MME-BR	-	Ministério de Minas e Energia do Brasil
OMS	-	Organização Mundial de Saúde
PNLT	-	Plano Nacional de Logística e Transporte
PROCONVE	-	Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores
REFAP	-	Refinaria Alberto Pasqualini
US-EPA	-	Agencia de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>14</b>
<b>2. OBJETIVO .....</b>	<b>17</b>
2.1. Objetivo Geral.....	17
2.2. Objetivo Específico.....	17
2.2.1. Experimentação em bancada de motores, teste ETC e marcha lenta.....	17
2.2.2. Experimentação em veículos comerciais em marcha lenta .....	17
<b>3. REFERENCIAL TEÓRICO.....</b>	<b>18</b>
3.1. Poluição atmosférica e a saúde humana.....	18
3.2. Combustíveis fósseis.....	19
3.3. Diesel .....	21
3.4. Biodiesel .....	23
3.5. Regulamentação das emissões de veículos automotores.....	24
3.6. Estratégias para a redução das emissões de motores diesel.....	25
3.6.1. Motor diesel, funcionamento e evolução. ....	26
3.6.2. Tratamento de gases de exaustão .....	31
3.7. Emissões em Marcha lenta (M.L.) .....	34
<b>4. MÉTODOS .....</b>	<b>36</b>
4.1. Experimentação em bancada de testes .....	36
4.1.1. Motor .....	37
4.1.2. Caracterização dos combustíveis utilizados no teste com motores.....	38
4.1.3. Amostragem em bancada de motores.....	39
4.2. Experimentação em veículos comerciais .....	39
4.2.1. Veículos.....	40
4.2.2. Caracterização dos combustíveis dos testes em veículos comerciais .....	40
4.2.3. Amostragem de Material Particulado Total (MPT).....	41

4.2.4. Amostragem de Material Particulado Fracionado (MPF).....	42
4.3. Técnicas analíticas .....	43
4.3.1. Gases Legislados .....	43
4.3.2. Massa.....	43
4.3.3. Massa fracionada .....	44
4.3.4. Composição elementar.....	45
4.3.5. Carbono negro ( <i>black carbon</i> – BC).....	46
4.3.6. Cromatografia de Íons .....	47
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>50</b>
5.1. Resultados dos testes em bancada de Motores.....	50
5.1.1. Emissões de compostos legislados no ciclo ETC.....	50
5.1.2. Emissões de compostos legislados em marcha lenta .....	52
5.1.3. Carbono negro resultante dos testes em bancada .....	55
5.2. Experimentação em veículos comerciais .....	57
5.2.1. Material particulado total (MPT).....	57
5.2.2. Material Particulado Fracionado (MPF).....	58
5.2.3. Carbono negro resultante dos testes com veículos comerciais.....	60
5.2.4. Fluorescência de Raio-X (FR-X).....	61
5.2.5. Cromatografia de Íons .....	63
<b>6. CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>67</b>
<b>7. REFERÊNCIAS.....</b>	<b>69</b>

## 1. INTRODUÇÃO

As cidades, os centros de atividades humanas e as civilizações sociais, se desenvolveram à custa de ampla degradação ambiental (LIU *et al.*, 2014). Desde a Revolução Industrial, a atividade humana tem afetado seriamente o ecossistema terrestre e uma das suas consequências específicas é o aumento desproporcional da poluição atmosférica, tanto gasosa como particulada (AEA, 2013).

Neste contexto, as emissões veiculares se tornaram as mais importantes fontes de poluição do ar em centros urbanos. Pesquisas epidemiológicas estabeleceram associações consistentes entre as substâncias relacionadas ao trânsito - emissões veiculares - e os diversos impactos à saúde humana (VLACHOKOSTAS *et al.*, 2014). A necessidade de melhorar a qualidade do ar e reduzir a dependência de combustíveis fósseis tem levado a um crescente interesse na utilização de fontes alternativas como os biocombustíveis (ZHOU *et al.*, 2014).

A União Europeia, por exemplo, incentiva a utilização de biocombustíveis como forma de garantir a autossuficiência energética e reduzir a emissão de poluentes atmosféricos desde 2003 e prevê a substituição gradativa de até 20% dos combustíveis convencionais por alternativos no setor dos transportes rodoviários até 2020. O Brasil segue a mesma tendência, introduzindo a obrigatoriedade da inclusão de 7% de biodiesel ao diesel fóssil em todo o território nacional.

Além da utilização de combustíveis ditos mais limpos, um conjunto de normas em diferentes partes do mundo passou a regulamentar as emissões dos motores de combustão interna. Nos EUA, já na década de 1960, a primeira regulamentação incluía seis poluentes. Na Europa, as emissões provenientes de motores são normatizadas desde 1970. Em 1991, por entender que havia tecnologia suficiente para a redução dos níveis de emissão, o Conselho Econômico Europeu revisou as diretivas anteriores através da diretiva 91/441 e tornou mais rígidos os limites dos poluentes e fortaleceu a fiscalização, criando assim as normas Euro, que padronizam as emissões veiculares em toda a Europa e servem de referência em diversos países.

Neste cenário, as tecnologias de pós-tratamento dos gases de escape despontam como uma forma de mitigar a emissão dos óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>), sem favorecer a formação dos demais poluentes. Segundo Arrègle *et al.* (2009), o principal desafio está na dificuldade de reduzir as emissões de material particulado

(MP) e  $\text{NO}_x$  ao mesmo tempo, pois as estratégias para a redução de um provoca um aumento no outro. Assim, atualmente duas soluções podem ser adotadas: a Redução Catalítica Seletiva (*Selective Catalytic Reduction* - SCR) e a Recirculação de Gases de Exaustão (*Exhaust Gas Recirculation* - EGR).

A necessidade da redução das emissões veiculares, para atender aos limites legalmente estabelecidos, tem motivado pesquisas sobre os efeitos da utilização de biocombustíveis na composição dos gases de escape (NAIKWADE *et al.*, 2013). Pesquisas apontam que as emissões de monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos (HC) e material particulado (MP) são significativamente menores, enquanto um ligeiro aumento em óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ) é observado (YU *et al.*, 2014).

Tendo em vista a necessidade de entender como o uso do biodiesel e das tecnologias de pós-tratamento impactam as emissões dos veículos diesel submetidos à carga ou em marcha lenta, este trabalho pretende contribuir com esta linha de pesquisa investigando o tema através de duas abordagens.

A primeira consistiu em submeter o motor Euro V equipado com SCR ao dinamômetro AVL Schneider instalado em um banco de provas no Laboratório de Emissões Veiculares (LEME) do Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento (LACTEC). Onde o motor foi submetido ao Ciclo Transiente Europeu (*European Transient Cycle* - ETC) e a testes em marcha lenta (M.L.), sendo abastecido com diesel B-5 e B-20 (contendo 5% e 20% de biodiesel respectivamente). Para a avaliação dos efeitos da tecnologia de pós-tratamento, o sistema SCR foi eletronicamente desligado em parte dos experimentos.

Uma segunda investigação consistiu na análise de veículos comerciais, equipados com SCR ou EGR de acordo com a norma Euro V e de veículos sem qualquer sistema de pós-tratamento, de acordo com a norma Euro III. Para tanto foram realizadas amostragens diretamente no escapamento de caminhões mantidos em marcha lenta.

Este trabalho apresenta, no capítulo 3, um referencial teórico a respeito da temática da poluição atmosférica, combustíveis, motores diesel e sistemas de pós-tratamentos dos gases de escape, além de uma revisão da literatura sobre as emissões provenientes de motores diesel submetidos marcha lenta.



No capítulo 4, são expostos os métodos para a realização dos objetivos propostos do capítulo 2, descrevendo os combustíveis, motores, veículos, técnicas de amostragem e de análise utilizadas nos experimentos.

No capítulo 5, são apresentados e discutidos os resultados das análises dos compostos legislados e de carbono negro, resultante dos testes ETC e em marcha lenta realizados em bancada de motores. Em uma segunda seção do mesmo capítulo, apresenta-se os resultados de massa e distribuição granulométrica, carbono negro, composição elementar e íons solúveis presentes no material particulado emitido por veículos comerciais testados em marcha lenta. Este capítulo, server de embasamento, para as conclusões apresentadas no capítulo 6.

## 2. OBJETIVO

Neste capítulo são apresentados os objetivos gerais e específicos motivadores do trabalho.

### 2.1. Objetivo Geral

Avaliar por meio de testes em bancada de motores os impactos do sistema de pós-tratamento SCR sobre as emissões do motor Euro V em condições de carga e marcha lenta, e medir os efeitos da adição de diferentes porções de biodiesel ao diesel S-10 utilizado como combustível neste tipo de motor.

Simultaneamente este trabalho também objetivou comparar as emissões de veículos comerciais com especificações Euro V, equipados com as tecnologias redutoras de poluentes EGR e SCR, e Euro III sem sistema de pós-tratamento.

### 2.2. Objetivo Específico

#### 2.2.1. Experimentação em bancada de motores, teste ETC e marcha lenta.

- Identificar e quantificar as emissões gasosas legisladas, através do teste de bancada com o motor Euro V equipado com SCR e bastecido com diesel B-5 ou B-20.
- Aferir a massa de material particulado gerado pelo motor Euro V equipado com SCR, abastecido com diesel B-5 e de B-20.
- Medir a concentração de carbono negro do material particulado gerado pelo motor Euro V equipado com SCR, abastecido com diesel B-5 e de B-20.

#### 2.2.2. Experimentação em veículos comerciais em marcha lenta

- Aferir a massa total e fracionada do material particulado gerado por veículos comerciais Euro V, com diferentes sistemas de pós-tratamento, e Euro III, sem sistema de pós-tratamento.
- Determinar e quantificar a composição elementar, a concentração de carbono negro, e os íons solúveis do material particulado gerado pelos mesmos veículos e condições.

### 3. REFERENCIAL TEÓRICO

Neste capítulo será contextualizada a poluição atmosférica proveniente de emissões veiculares e sua relação com a saúde humana. Apresenta-se também conceitos e definições de combustíveis (diesel e biodiesel), de motores diesel, e dos sistemas de pós-tratamento: SCR e EGR. Em conjunto com os itens supracitados será apresentada uma revisão de literatura a respeito das emissões, com ênfase nas geradas em marcha lenta.

#### 3.1. Poluição atmosférica e a saúde humana

No ano de 1976, Heicklein já tratava sobre a complexidade atmosférica e seus fatores complicadores, vigentes até os dias atuais, como a poluição urbana e a exaustão de gases de motores a combustão. Entender a dinâmica atmosférica e as consequências à saúde humana da alteração de suas características é de suma importância para garantir a qualidade de vida da população. É o que indica o relatório técnico da Organização Mundial de Saúde divulgado em 2013, o qual evidencia os efeitos deletérios da poluição do ar à saúde (OMS, 2013).

A Comunidade Econômica Europeia (CEE) adota atualmente o conceito de poluição atmosférica definido em 1981, na diretiva 81/462/CEE como introdução antrópica de substâncias ou energias para a atmosfera com efeitos nocivos para a saúde humana, ao ambiente ou bens materiais (CEE, 1981).

A Agência de proteção ambiental dos Estados Unidos da América (US-EPA), conceitua poluente atmosférico como qualquer substância presente no ar que possa causar danos aos seres humanos e ao meio ambiente. No Brasil, a Resolução nº 3 de 28/06/1990 do CONAMA define poluente atmosférico como:

Qualquer forma de matéria ou energia com intensidade e em quantidade, concentração, tempo ou características em desacordo com os níveis estabelecidos, e que torne ou possa tornar o ar impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde, inconveniente ao bem estar público, danosos aos materiais, à fauna, e à flora, ou prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade.

Para a Organização Mundial da Saúde (OMS), a poluição do ar é a contaminação do ambiente por qualquer agente químico, físico ou biológico que modifica as características naturais da atmosfera. Estas definições embasam

trabalhos que analisam as evidências dos efeitos a saúde humana da poluição atmosférica.

Atualmente, cerca de 3000 diferentes compostos provenientes da ação humana já foram identificados na atmosfera. Essa mistura complexa de poluentes causa preocupação devido ao impacto que pode causar à saúde e ao ambiente (GUARIEIRO *et al.*, 2011).

Para Jiménez *et al.* (2006), os efeitos à saúde causados por poluentes do ar podem variar desde mudanças bioquímicas e fisiológicas a episódios de sinusite, hipertensão, ardência nos olhos, estresse, escamação da pele, perda dos sentidos, dificuldade de respirar, tosse e agravamento de doenças respiratórias e cardíacas.

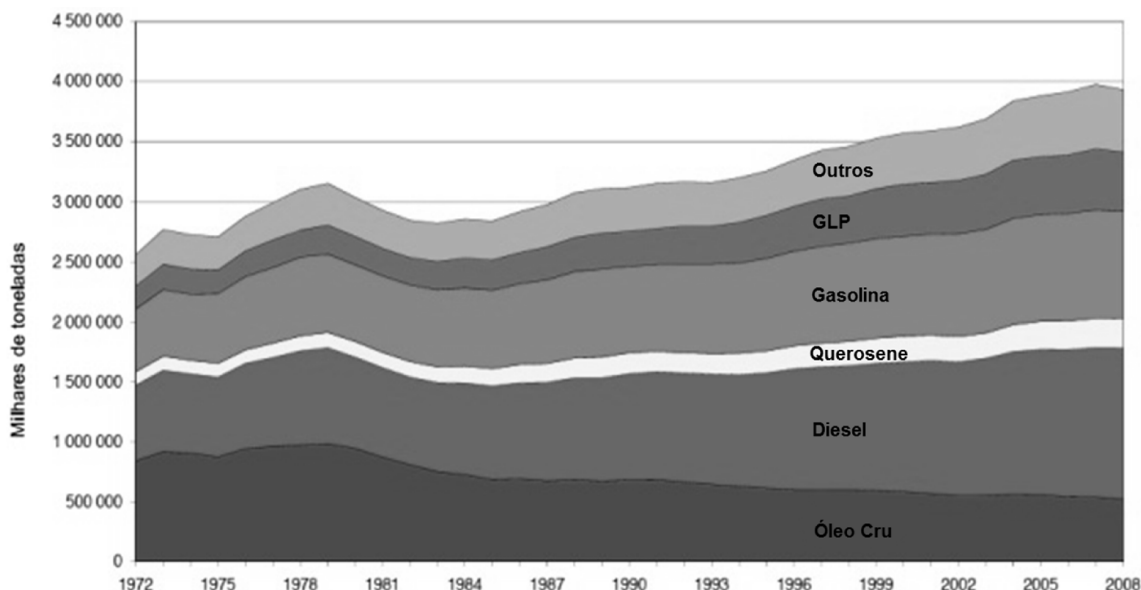
O relatório da OMS divulgado em 2013, que revisa documento da mesma organização publicado em 2006, também aponta para os efeitos nocivos da poluição atmosférica, sugerindo que há evidências da correlação entre a qualidade do ar e o desenvolvimento neurológico e a função cognitiva, bem como doenças crônicas (OMS, 2013).

A publicação indica também que a poluição está fortemente associada à expectativa de vida da população e que os danos à saúde humana são mais severos do que se supunha anteriormente.

### 3.2. Combustíveis fósseis

Segundo dados do Ministério de Minas e Energia do Brasil (MME-BR, 2007), 81% do montante de energia ofertada no mundo tem origem em combustíveis fósseis. Apenas a porção referente ao petróleo responde por 32%, enquanto as fontes renováveis representam 14% da oferta energética mundial. Estes dados ilustram a total dependência da economia atual com esse tipo de combustível.

A Figura 1 demonstra a evolução do consumo mundial de derivados de petróleo, onde é possível verificar um aumento progressivo da utilização do diesel em relação aos demais combustíveis.



**Figura 1:** Evolução do consumo mundial de petróleo dividido em seus derivados  
Fonte: IEA (2011)

O petróleo tem origem no acúmulo de matéria orgânica de animais e plantas mortos. Com o tempo a pressão e a temperatura transformam o material em massas homogêneas viscosas de coloração escura. A composição elementar é em média 85% carbono e 13% hidrogênio. A fração restante corresponde a enxofre, nitrogênio, oxigênio e outros elementos em proporção de traços (THOMAS, 2001).

O refinamento do óleo bruto em seus derivados como gasolina, diesel, óleo combustível, gás liquefeito de petróleo e querosene ocorre pelo processo de destilação. Contudo, o procedimento não é capaz de separar o enxofre, nitrogênio e outras impurezas contidas no petróleo bruto, desta forma, são necessárias etapas adicionais de tratamento. Um exemplo é o hidro-tratamento do Diesel que visa a redução do nível de enxofre no produto final e a hidrogenação de insaturações (PETROBRAS, 2014).

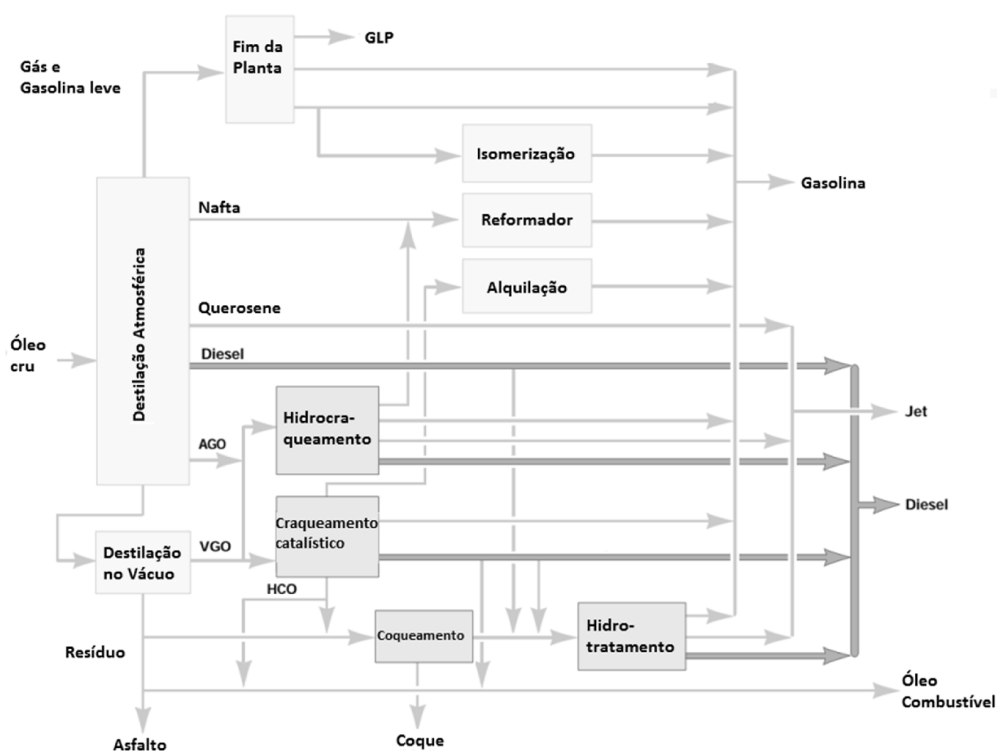
A queima completa de combustível ideal composto inteiramente por hidrocarbonetos produz apenas dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e água. Um processo de queima incompleta de combustível não puro, como a que ocorre no interior de um motor quando não há ar suficiente, resulta em poluentes como monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos (HC), óxidos de enxofre ( $\text{SO}_x$ ),  $\text{NO}_x$  e MP (GUARIEIRO *et al.*, 2011).

### 3.3. Diesel

Rudolf Diesel, engenheiro parisiense nascido em 18 de março de 1858, filho de alemães, recebeu a patente por sua invenção, o motor de ignição por compressão, no final do século 19. Inicialmente, o combustível utilizado no motor era o pó de carvão, o que provocava entupimentos. Posteriormente, foram realizados testes utilizando gasolina, contudo mostrou-se inadequada devido a sua resistência à autoignição, obrigando o inventor a buscar um novo combustível com características mais apropriadas para viabilizar a utilização de seu motor (ANGLO BELGIAN CORPORATION, 2014).

Testes com vários combustíveis, dentre eles o óleo de amendoim, mostraram que os destilados médios de petróleo eram os mais adequados, os quais até então tinham seus usos limitados, sendo considerados subprodutos indesejados do processo de refinamento. Este fato acabou por alavancar o desenvolvimento do projeto, tanto do motor quanto do combustível, que receberam o nome em homenagem a seu inventor (BIODIESELBR, 2014).

O diesel é obtido através da mistura de produtos provenientes de diversas etapas do processamento de petróleo, conforme pode ser observado na Figura 2.



**Figura 2:** Diagrama da obtenção de combustíveis em uma refinaria moderna. Fonte: Traduzido e adaptado de Bacha et al., (2007).

O combustível resultante pode conter mais de 400 compostos diferentes, sendo constituído basicamente por hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos, olefínicos e aromáticos com estrutura química variando de 8 a 40 átomos de carbono. Também estão presentes substâncias contendo enxofre, nitrogênio, metais, oxigênio e diversos outros elementos em baixas concentrações. Sendo o teor de enxofre, expresso em partes por milhão, utilizado pela classificação do diesel S-10, S-50, S-500 e S-1800 (contendo 10, 50, 500 e 1800 ppm de enxofre respectivamente) (REFAP, 2014).

Hidrocarbonetos parafínicos ou simplesmente parafinas são moléculas orgânicas de cadeia aberta contendo apenas ligações simples (saturadas). Os naftenos, assim como as parafinas, apresentam apenas ligações saturadas, contudo sua cadeia é fechada ou cíclica. As olefinas apresentam cadeia aberta e ao menos uma insaturação. Já os aromáticos são hidrocarbonetos cíclicos em que os átomos de carbono são alternadamente ligados por uma dupla ligação (ALBERTI, 2002).

Nas reações de combustão, a geração de energia está associada à quebra e formação de ligações químicas. A capacidade de ocorrência destas reações é que determina a qualidade da ignição em motores a compressão, podendo ser medida pelo seu número de cetano (NC) ou calculado pelo índice de cetano (IC). Combustíveis com alto teor de parafinas apresentam alto NC, enquanto produtos ricos em hidrocarbonetos aromáticos apresentam baixo NC (LILIK; BOEHMAN, 2011).

O número de cetano é obtido através de um ensaio padronizado do combustível em um motor mono-cilíndrico, onde compara-se o seu atraso de ignição em relação a um combustível padrão com número de cetano conhecido. O índice de cetano é calculado através das correlações baseadas em propriedades físicas do combustível. Esse índice é função do ponto de destilação T 10%, T 50% e T 90% e da densidade, apresentando boa correlação com o número de cetano. A *American Society for Testing and Materials* (ASTM) é referência para o teste do número de cetano com os métodos ASTM D4737 e ASTM D976 (PETROBRAS, 2014).

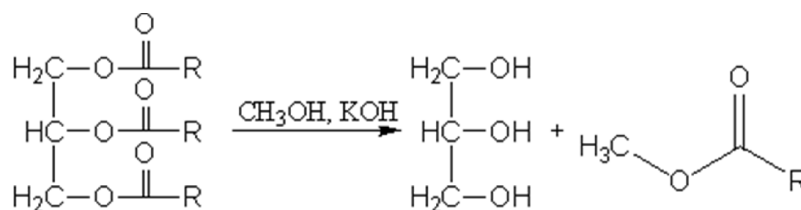
Estudos mostram que combustíveis de NC mais altos tendem a aumentar a produção de energia, reduzir fuligens de escape, aumentar as propriedades de arranque a frio, reduzir o ruído de combustão e reduzir o odor do escape. Número de cetano muito baixo leva à falha de ignição do motor e combustão incompleta. Em geral, o maior NC está associado com menor atraso de ignição e diminuição do

tempo de residência, conseqüente, menor formação de  $\text{NO}_x$  (VARATHARAJAN, 2012).

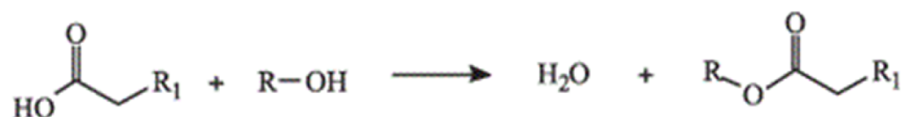
### 3.4. Biodiesel

O biodiesel é definido pelo Conselho Nacional de Biodiesel dos Estados Unidos da América como um fluido derivado de ésteres mono-alcúlicos de ácidos graxos com cadeia longa, proveniente de fontes renováveis como óleos vegetais ou gordura animal.

No Brasil, a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP, 2014) define o biodiesel como combustível composto de ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação (Figura 3) e/ou esterificação (Figura 4) de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal, definição compatível com a ASTM D 6751 (ASTM, 2014).



**Figura 3:** Transesterificação de triglicerídeo



**Figura 4:** Esterificação de ácido graxo

Desde os primórdios do motor por compressão houve tentativas da utilização de biodiesel. Até mesmo Rudolf Diesel utilizou-se de um composto derivado da oleaginosa amendoim em seus experimentos iniciais (FUKUDA *et al.*, 2001). O biodiesel destaca-se pela origem renovável e pela baixa toxicidade quando comparado aos derivados de petróleo. Este tipo de combustível representa uma alternativa concreta em relação ao diesel de origem fóssil, graças à sua biodegradabilidade, ausência de enxofre, presença de oxigênio e a possibilidade de



utilização em motores convencionais com poucas ou nenhuma alteração (BASSO *et al.*, 2013).

Consequências ambientais negativas do uso dos combustíveis fósseis e as preocupações sobre o abastecimento de petróleo têm estimulado a busca de biocombustíveis produzidos a partir de fontes renováveis. A utilização de diferentes frações de biodiesel adicionadas ao diesel convencional tem sido relacionadas ao melhoramento de sua queima do mesmo, minimizando a geração de compostos como HC, CO e MP (XUE *et al.*, 2011).

Contudo, há fortes indícios de que sua utilização está associada ao aumento da geração de óxidos, como o de nitrogênio (KOC; ABDULLAH, 2013), além de provocar problemas no funcionamento dos motores que o utilizam (DUNN, 2009; HAZAR, AYDIN, 2010). No entanto, na Europa há previsão de utilização de até 20% de biodiesel misturado ao diesel fóssil até 2020.

É de consenso mundial utilizar-se de uma nomenclatura BX, onde X é a percentagem em volume do Biodiesel à mistura. Por exemplo, o B5, B20 e B100 são combustíveis com uma concentração de 5%, 20% e 100% de Biodiesel (puro), respectivamente (Michel, Ano).

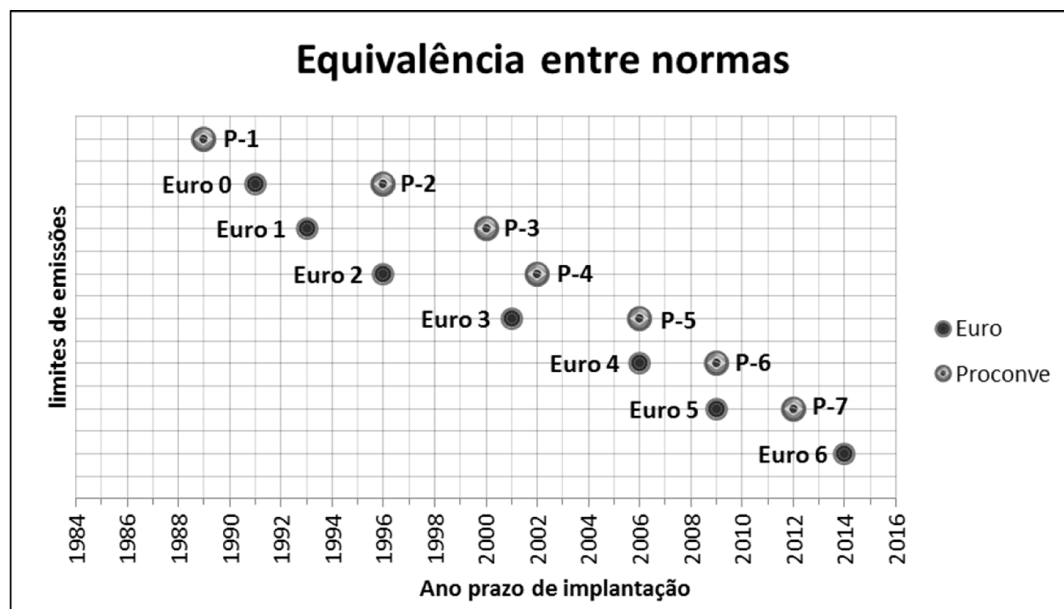
### 3.5. Regulamentação das emissões de veículos automotores

No Brasil na década de 1980, a preocupação com a crescente frota e suas condições de manutenção, levou à criação do Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores (PROCONVE), por meio da resolução nº 18 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). O PROCONVE tem por objetivo reduzir os níveis de poluentes no ar, para tanto determina limites de emissão de HC, CO, NO<sub>x</sub> e material particulado, e de promover o desenvolvimento tecnológico automobilístico e o melhoramento das características técnicas dos combustíveis disponíveis a frota nacional (MMA-BR, 2014).

As normas brasileiras (PROCONVE) assim como as europeias (Euro) visam limitar a poluição causada pela utilização de combustíveis fósseis nos veículos. Tais normas estimulam o desenvolvimento tecnológico dos motores e forçam a melhoria da qualidade dos combustíveis utilizados, através do estabelecimento de limites de emissão.

A Figura 5 apresenta a comparação entre os limites de emissão referentes às normas europeias e brasileiras. É possível observar uma redução progressiva e

equivalente entre as normas regulamentadoras, no que se refere aos limites de emissões. Tal diminuição dos valores aceitáveis está associada ao avanço tecnológico dos veículos e combustíveis.



**Figura 5:** Relação direta entre as normas Euro e Proconve

### 3.6. Estratégias para a redução das emissões de motores diesel

Estima-se que na Europa, assim como no Brasil, mais de 50% dos transportes de mercadorias sejam realizadas por meio das rodovias (PNLT, 2012). Neste tipo de transporte de cargas pesadas os motores diesel (compressão) são amplamente utilizados devido a seu maior torque em relação aos motores otto (ignição).

Para a redução das emissões dos veículos diesel, verifica-se que três estratégias são adotadas: modificações e ajustes no motor, modificações de composição de combustível ou de tratamento de gases de escape (SARVI *et al.*, 2008). Assim, a fim de atender às metas de redução da poluição, tecnologias foram acrescentadas aos chassis e a qualidade do diesel sofreu significativa melhora principalmente no que diz respeito ao teor de enxofre.

Na Tabela 1 são apresentadas as evoluções dos motores e dos combustíveis relacionadas à norma regulamentadora.

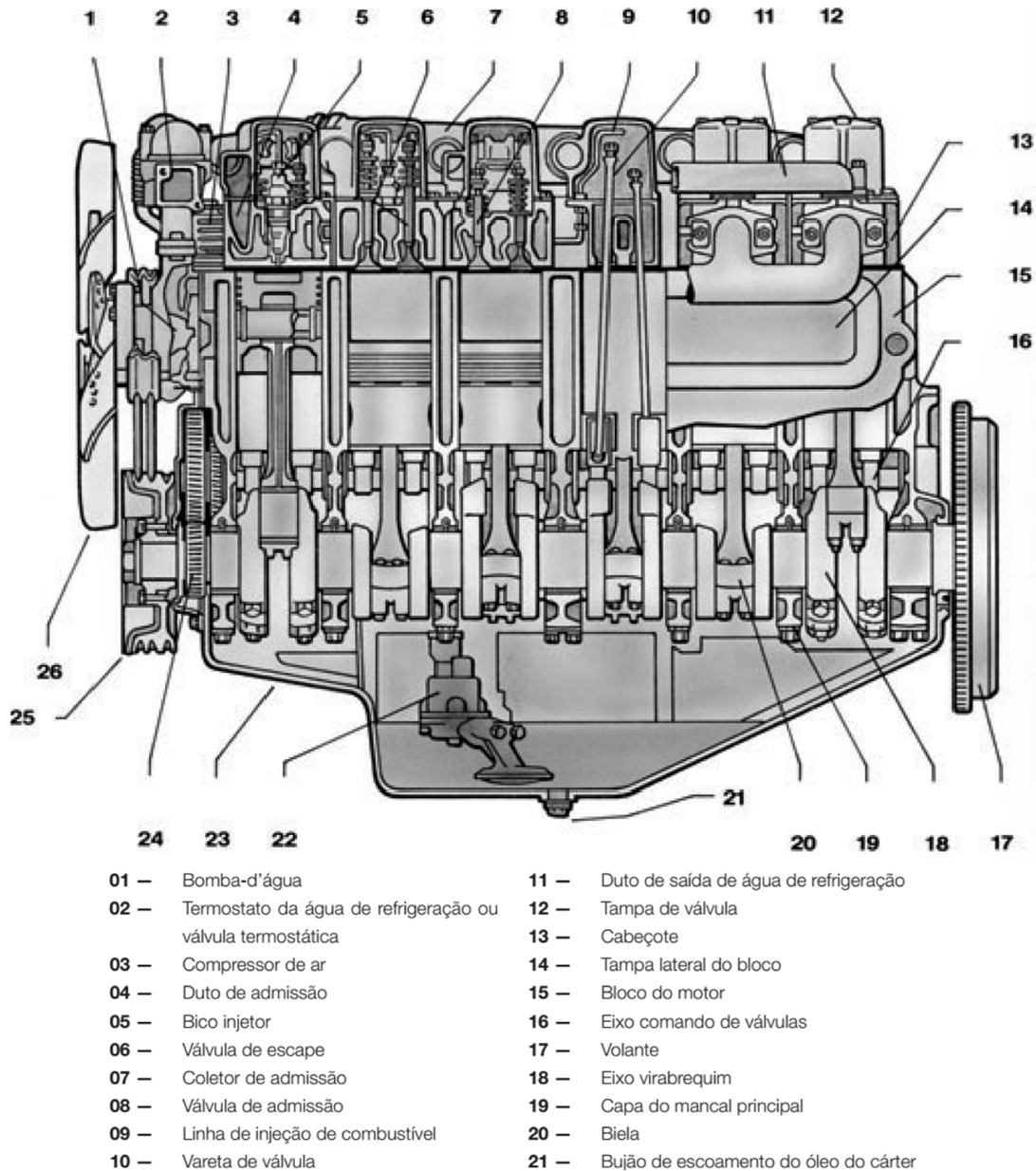
**Tabela 1:** Evolução de motores e combustível diesel

<b>Norma</b>	<b>Tecnologia adicionada</b>	<b>Equipamento</b>	<b>Teor Máximo de Enxofre no Diesel (ppm)</b>	<b>Número de Cetano mínimo</b>
<b>“Euro 0”</b>	Apenas ajustes no motor	-	12000	-
<b>Euro I</b>	Turbo alimentação	Turbocompressor	2000	49
<b>Euro II</b>	Arrefecimento do ar de admissão	Intercooler	500	49
<b>Euro III</b>	Controle eletrônico	Sistema de injeção eletrônica	350	51
<b>Euro V</b>	Pós-tratamento dos gases de exaustão	SCR ou EGR	10	51
<b>Euro VI</b>	Aprimoramento dos sistemas de pós-tratamento	SCR + EGR	10	52

### 3.6.1. Motor diesel, funcionamento e evolução.

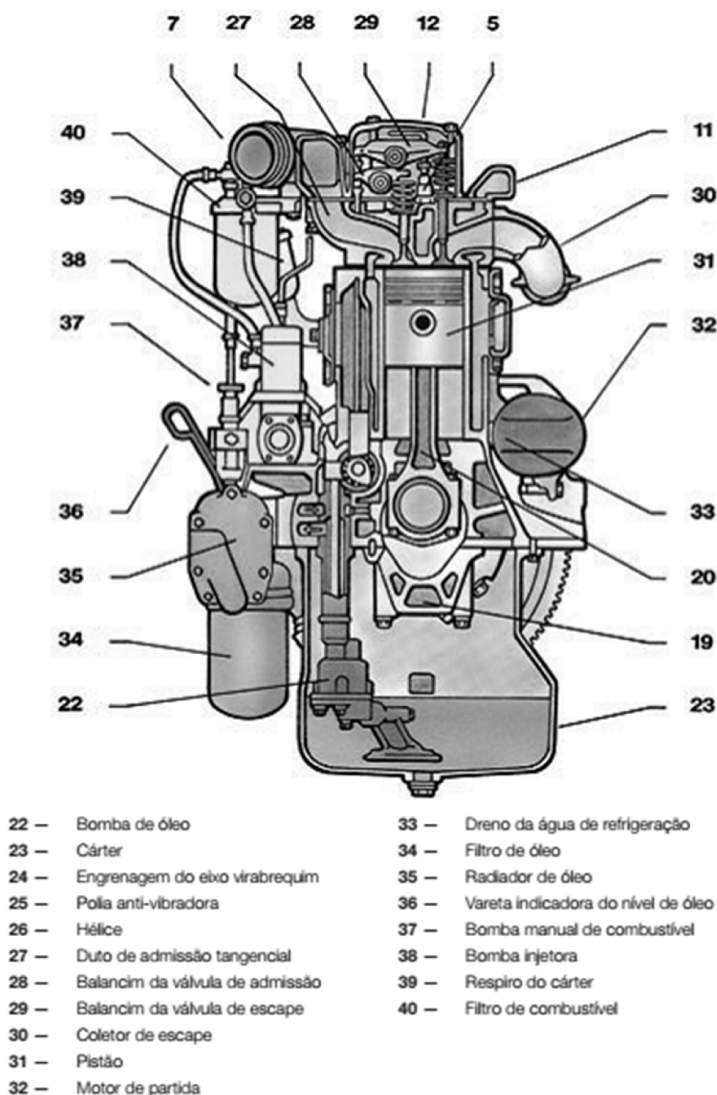
O motor é a máquina destinada a converter qualquer forma de energia (térmica, elétrica, hidráulica) em energia mecânica. No caso dos motores de combustão interna, há transformação de energia térmica (queima de combustível) em energia mecânica (MAHLE, 2012).

Para facilitar um melhor entendimento do ciclo do motor diesel a Figura 6 e Figura 7 apresentam vistas de cortes do motor diesel detalhando a nomenclatura de seus principais componentes:



**Figura 6:** Vista do corte transversal do motor Diesel. MAHLE, 2012.

Motores de combustão interna tem por objetivo transformar energia térmica em energia mecânica, diretamente utilizável. Após a mistura combustível/ar ser comprimida na câmara de combustão de cada cilindro, inicia-se uma queima, a qual libera uma força contra a cabeça do pistão, forçando este a deslocar-se na direção do virabrequim (eixo de manivelas).



**Figura 7:** Vista do corte longitudinal do motor Diesel.  
MAHLE, 2012.

O motor a combustão interna de pistão que funciona segundo o ciclo Diesel apresenta, durante o funcionamento, quatro fases: Admissão, Compressão, Combustão e Exaustão (Figura 8).

Na primeira fase, a admissão, o pistão desce puxado pelo virabrequim, estando a válvula de admissão aberta e a de exaustão fechada. Ao descer, o pistão cria uma depressão no cilindro. O ar é então forçado pela pressão atmosférica a entrar no cilindro, passando pelo filtro de ar e pela tubulação de admissão.

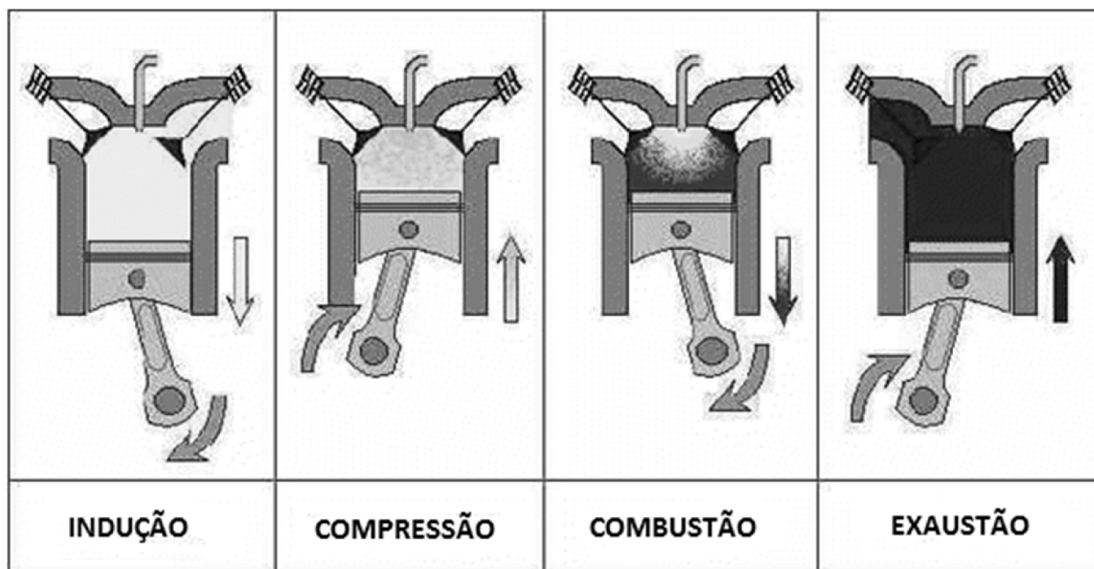
Então, na fase de compressão, o pistão sobe empurrado pelo virabrequim, as válvulas de admissão e de exaustão estão fechadas, o ar admitido é comprimido o que provoca seu aquecimento. No final da compressão, o bico injetor injeta o óleo

diesel no interior da câmara de combustão finamente pulverizado. O óleo diesel, em contato com o ar aquecido, se inflama, iniciando assim a fase de combustão.

Na terceira fase, a combustão, o pistão desce empurrando o virabrequim, acionado pela força de expansão dos gases queimados. As válvulas de admissão e de exaustão estão fechadas. A força de expansão dos gases queimados é transmitida pelo pistão à biela e desta ao virabrequim, provocando assim o movimento de rotação do motor. A expansão é o único tempo que produz energia, sendo que os outros três tempos consomem uma parte dessa energia.

Numa última fase, a de exaustão, o pistão sobe, puxado pelo virabrequim estando a válvula de exaustão aberta e a de admissão fechada. Os gases queimados são expulsos através da passagem dada pela válvula e exaustão.

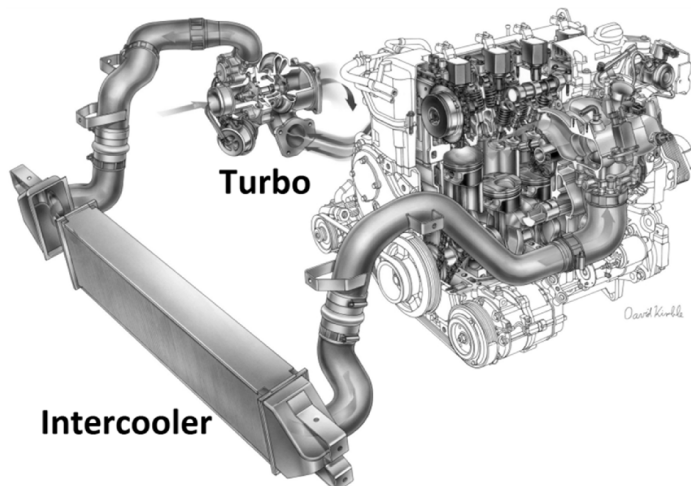
A biela, elemento de ligação entre o pistão e o virabrequim, transmite a força atuante na cabeça do mesmo (resultante da expansão dos gases) ao colo do virabrequim (moente), fazendo com que este gire. Converte assim o movimento retilíneo alternado do pistão em movimento rotativo do virabrequim



**Figura 8:** Ciclo de operação do motor a compressão (motor diesel).

De acordo com a Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores (ANFAVEA, 2014), tecnologias sofisticadas tiveram que ser empregadas nos motores, principalmente nos de ciclo diesel, para atender às regulamentações. Equipamentos como o turbo compressor e o *intercooler* (Figura 9) foram acrescentados ao motor, aumentando a disponibilidade de oxigênio no interior da câmara de combustão. A injeção passou a ser eletrônica, regulando a quantidade de

combustível inserida para a queima no cilindro. Estas alterações e alguns ajustes otimizaram a combustão, aumentando a potência do motor para o mesmo volume de cilindrada, propiciando economia no consumo de combustível.



**Figura 9:** Turbo e Intercooler conectados ao motor diesel

A turbo-alimentação consiste em usar os gases de exaustão para, através de uma turbina, comprimir o ar admitido antes de inseri-lo ao cilindro de combustão. Com mais comburente disponível, a queima do combustível dá-se mais eficientemente, o que reflete na potência do motor. Além disso, uma queima mais completa resulta em menor emissão de CO e de material particulado (GUARIEIRO *et al.*, 2011). Contudo, uma quantidade maior de NO<sub>x</sub> é produzida, devido à alta temperatura atingida no interior de motores turbo alimentados (YANOWITZ *et al.*, 2000).

De acordo com a lei geral dos gases, sabe-se que o ar sob pressão aumenta sua temperatura. A função do *intercooler* é arrefecer o ar pressurizado pelo turbo-compressor, para que diminua seu volume. Desta maneira pode-se aumentar a massa real de oxigênio injetada no motor.

A tecnologia de controle eletrônico é capaz de compilar dados de sensores e com base neles calcular o volume ideal de combustível a ser inserido para a queima. O uso da injeção eletrônica implica na diminuição das emissões de MP e HC, enquanto reforça a formação de NO<sub>x</sub>, na maioria dos casos (XU-GUANG *et al.*, 2012).

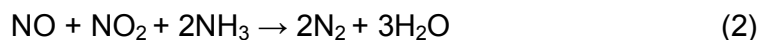
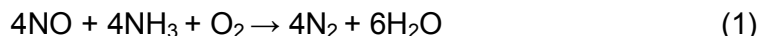
### 3.6.2. Tratamento de gases de exaustão

Para atender os limites legais de emissão de poluentes, dois sistemas de tratamentos de gases de exaustão estão sendo amplamente utilizados, o SCR e o EGR combinado ao filtro de partículas diesel (DPF).

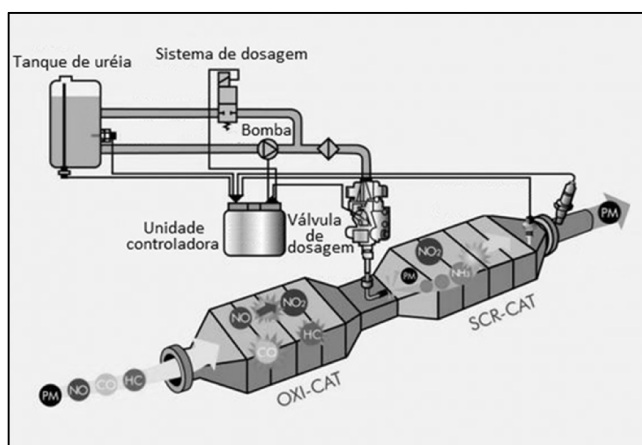
#### 3.6.2.1. Sistema de pós-tratamento - SCR

A redução catalítica seletiva (*Selective Catalytic Reduction* - SCR) de óxidos de nitrogênio por compostos nitrogenados foi aplicada pela primeira vez em usinas térmicas do Japão em 1970. Consequentemente, a tecnologia disseminou-se por toda a Europa na década de 80 e nos EUA foram introduzidos sistemas SCR para turbinas a gás na década de 1990 (COBB *et al.*, 1991).

A técnica empregada nos motores diesel, apresentada na Figura 10, consiste em reduzir os NO<sub>x</sub> utilizando a amônia (NH<sub>3</sub>) como agente redutor de acordo com as reações 1 e 2.



A amônia utilizada neste processo de redução provém de uma solução aquosa de ureia a 32,5%, passando por uma superfície cerâmica superaquecida. Este processo é capaz de reduzir as emissões de NO<sub>x</sub> convertendo-os em nitrogênio e água (PETROBRAS, 2014).



**Figura 10:** Esquema de funcionamento do sistema de pós-tratamento SCR.

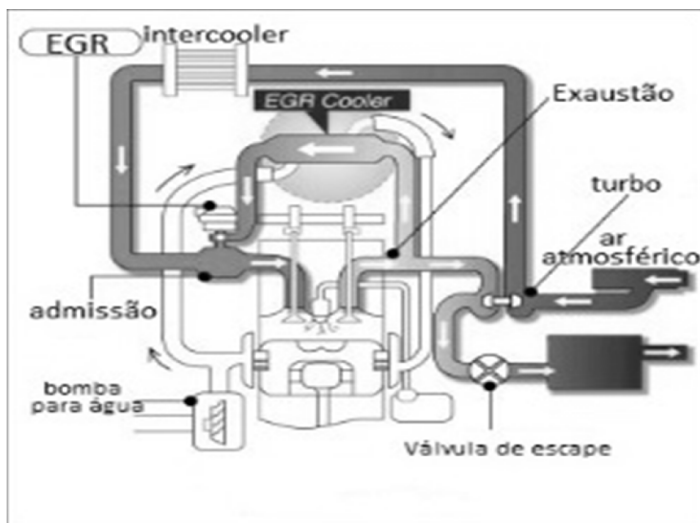


Na tecnologia SCR o motor é configurado para a mínima geração de material particulado o que maximiza a geração de  $\text{NO}_x$ . Posteriormente tais óxidos são tratados quimicamente através da reação de redução entre a amônia ( $\text{NH}_3$ ) e os  $\text{NO}_x$ , tendo como produtos o nitrogênio gasoso ( $\text{N}_2$ ) e a água, ambos inofensivos à saúde humana e ao meio ambiente. No Brasil tal solução é denominada Agente Redutor Líquido Automotivo (ARLA 32), enquanto na Europa é conhecida como AdBlue e *Diesel Exhaust Fluid* (DEF) nos Estados Unidos.

### 3.6.2.2. Sistema de pós-tratamento - EGR

Os primeiros experimentos a respeito da recirculação de gases da exaustão para a redução das emissões de  $\text{NO}_x$  em motores surgiram em 1950, mas apenas em 1970 a tecnologia foi seriamente considerada como medida para o controle da poluição de motores a diesel (KHAIR, JÄÄSKELÄINEN, 2006). Para Ladommatos (1996), o EGR estabeleceu-se como efetivo método de redução de  $\text{NO}_x$  emitidos por motores a diesel.

Como mostra a Figura 11, a aplicação da técnica EGR consiste em redirecionar parte dos gases de exaustão para a admissão do motor, o que altera propriedades físicas e químicas da mistura gasosa de entrada do motor. Segundo Fernando (2006), a elevada temperatura no interior da câmara de combustão e o oxigênio em excesso são os principais fatores contribuintes para a geração de  $\text{NO}_x$ . É possível observar que a tecnologia EGR atua em ambos os fatores provocando a redução da geração dos poluentes supracitados. A redução da emissão de poluentes nesta técnica ocorre devido aos efeitos térmicos, químicos e de diluição.



**Figura 11:** Esquema de funcionamento do sistema de pós-tratamento EGR.

**Efeito térmico:** A tecnologia EGR reintroduz, entre outros compostos, o dióxido de carbono e água na admissão do motor. O calor específico mais elevado destes compostos em relação ao oxigênio e nitrogênio admitido diretamente da atmosfera, confere maior capacidade térmica à mistura inserida no cilindro. Desta forma, os gases no interior da câmara de combustão necessitam de maior quantidade de energia para alterar o nível de agitação de suas partículas, o que dificulta o aumento da temperatura no interior do cilindro durante a combustão (LADOMMATOS, 1998).

**Efeito químico:** devido às condições de pressão e temperatura no interior dos cilindros, o dióxido de carbono e a água recirculados pelo EGR são dissociados. Esta reação química é endotérmica retirando assim calor do ambiente, resultando na redução da temperatura de combustão (LADOMMATOS, 1998; ALLEN, 2013).

**Efeito de diluição:** A reintrodução de gases já queimados causa a diminuição da concentração de entrada do oxigênio por efeito de simples diluição, reduzindo sua disponibilidade. Isto evita que o excesso deste elemento torne-se um fator contribuinte para a oxidação de compostos, resultando em uma diminuição dos níveis de geração de poluentes como os  $\text{NO}_x$  (LADOMMATOS, 1996; FERNANDO *et al.*, 2006).

De acordo com Choi e Azjargal (2012) a técnica diminui a temperatura e a quantidade de oxigênio disponível no momento da queima reduzindo a formação de  $\text{NO}_x$ . Contudo, há um aumento na formação de material particulado que precisa ser

compensada pela utilização de Diesel Particulate Filter (DPF). É importante distinguir que esta técnica dispensa o uso do ARLA-32.

Para Gill *et al.*, (2012), o EGR é amplamente utilizado em motores diesel por proporcionar uma solução eficaz para a redução das emissões de NO<sub>x</sub>. Contudo, vários estudos indicam que há um aumento na geração de material particulado devido ao uso do EGR (MAIBOOM, 2008; AGARWAL, 2011; D'AMBROSIO, 2013), bem como carbono negro e HC, o que leva à demanda de etapas complementares como Filtro de Partículas Diesel (*Diesel Particulate Filter* - DPF) e o Catalisador de Oxidação Diesel (*Diesel Oxidation Catalyst* - DOC). Tais filtros mostraram-se capazes de reduzir as emissões de CO, HC e MP. No entanto, custo, tamanho e questões operacionais ainda exigem atenção (GILL *et al.*, 2011).

### 3.7. Emissões em Marcha lenta (M.L.)

Para Chin *et al.*, (2012), dos trabalhos que abordam as emissões de motores diesel em suas diferentes formas de funcionamento, tecnologias de pós-tratamento e combustíveis, poucos estudam as emissões durante a marcha lenta, principalmente no que se refere ao uso de biodiesel.

Regulamentadores e a comunidade ambiental mostram-se interessados em reduzir as emissões em marcha lenta, mas devido a insuficiente quantidade de dados, torna-se difícil a avaliação da eficiência das políticas regulamentadoras de emissões (BRODRICK *et al.*, 2002).

De acordo com a US-EPA (2002), veículos diesel em marcha lenta consomem significativa quantidade de combustível e prejudicam a qualidade atmosférica. Contudo, não é possível banir o uso da marcha lenta, pois este recurso garante a climatização da cabine, além de proporcionar outras funcionalidades indispensáveis ao motorista (KHAN *et al.*, 2006).

Sabe-se que uma importante fração das emissões de NO<sub>x</sub> e material particulado provenientes de veículos pesados ocorrem durante a marcha lenta (BRODRICK *et al.*, 2002). Estudos mostram que, em média, um veículo pesado diesel, permanece 6 horas por dia em marcha lenta, o equivalente a mais de 1800 horas por ano. Apenas 10 minutos de marcha lenta equivalem ao consumo de combustível de cerca de 8 km de rodagem (RAHMAN *et al.*, 2013).

O motor, em condição de marcha lenta, opera fora de suas condições ideais, diminuindo a qualidade da queima e conseqüentemente seu rendimento (BRODRICK *et al.*, 2002). Estudos realizados por Henein *et al.*, (2000) em motores diesel mostraram que, apesar das perdas de energia que ocorrem durante o período transitório de inicialização do motor, o desligamento proporcionou uma economia de combustível e a conseqüente diminuição das emissões.

Dessa forma, a tecnologia start/stop vem sendo desenvolvida e incorporada em veículos como uma forma de reduzir as emissões e os gastos com combustível. Segundo Alvares Junior (2014) o sistema, que desliga o motor automaticamente em períodos de parada e o religam de acordo com demanda do motorista, não prejudicam o motor de partida e não consomem mais combustível que 10 segundos de operação em marcha lenta. Experimentos realizados por Fonseca e Valdés (2011) com veículos Euro-4 com tecnologia star/stop incorporada, mostraram uma redução cerca de 20% na geração de dióxido de carbono associada ao uso desta tecnologia, o que indica a importância das emissões em marcha lenta.

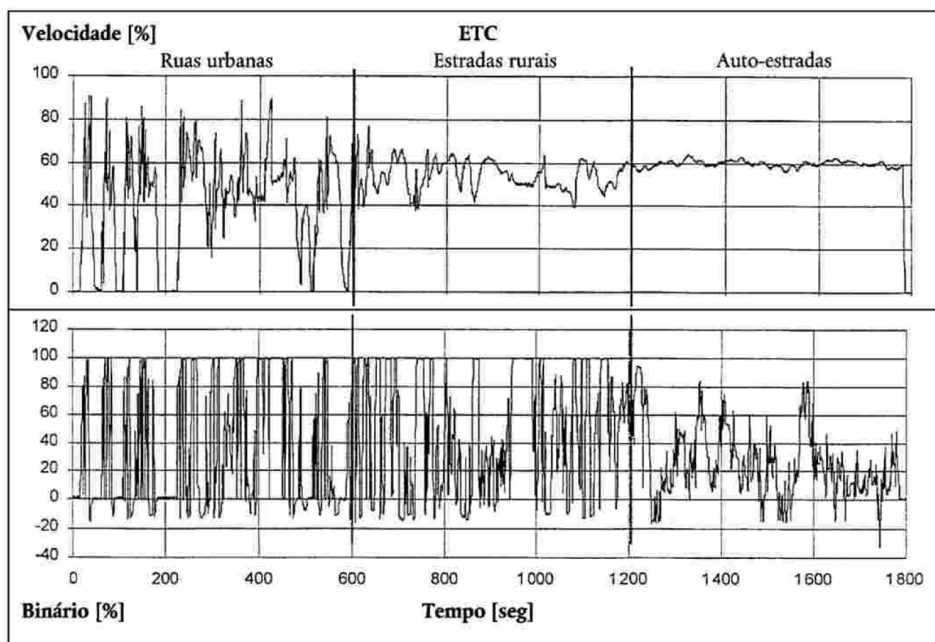
## 4. MÉTODOS

Primeiramente este capítulo abordará os métodos utilizados para a experimentação em bancada de testes, caracterizando o motor, os combustíveis e as técnicas de amostragem utilizadas. Na sequência será detalhada a experimentação em veículos comerciais, caracterizando os caminhões, os combustíveis e as técnicas de amostragem de Material Particulado Total (MPT) e Material Particulado Fracionado (MPF). Por fim, serão expostas as técnicas empregadas para a análise das amostras.

### 4.1. Experimentação em bancada de testes

Os ensaios em motor referenciaram-se na metodologia do Ciclo Transiente Europeu (ETC) para motores diesel, de acordo com a diretiva 2005/55 do Conselho da União Europeia (CE). Neste tipo de ensaio o motor é testado em um dinamômetro ao longo de uma sequência de modos. Um ciclo de ensaios ETC consiste de 1800 segundos, onde cada segundo representa um modo, sendo cada modo uma condição pré-definida de velocidade e o torque que deve ser desempenhada pelo motor.

A Figura 12 apresenta a velocidade e torque que o motor deve apresentar a cada segundo quando submetido ao ciclo de testes ETC.



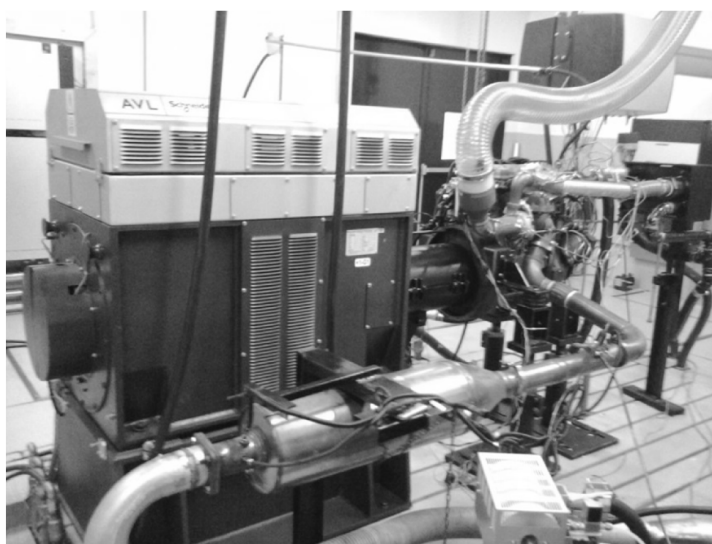
**Figura 12:** Velocidade e o torque esperados a cada segundo no ciclo ETC.  
Fonte: Diretiva 2005/55 do CEE.

Durante um ciclo ETC, o motor é submetido a condições de operação baseadas em padrões específicos da condução rodoviária de motores pesados instalados em caminhões e ônibus, simulando zonas urbanas, rurais e autoestradas. Examinam-se os poluentes após diluição da totalidade dos gases de exaustão com ar ambiente condicionado.

#### 4.1.1. Motor

O motor utilizado no estudo é do tipo Euro V com quatro cilindros verticais alinhados com quatro válvulas cada um, e sistema de injeção eletrônica *Common Rail*. A potência de saída é de 139,7 kW com 2400 rpm e torque máximo de 720 Nm. O sistema de tratamento de gases de escape foi o SCR. O dinamômetro utilizado foi o AVL transiente com capacidade de 440 kW; 6000 rpm e 2334 Nm. O conjunto motor-dinamômetro foi instalado em um banco de provas no Laboratório de Emissões Veiculares (LEME) do Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento (LACTEC).

A Figura 13 mostra o motor utilizado nesta pesquisa já montado no LEME sob o sistema de testes em bancada. As especificações técnicas do motor são apresentadas na Tabela 2.



**Figura 13:** Motor acoplado ao dinamômetro AVL instalado no LACTEC.

**Tabela 2:** Especificações técnicas do motor utilizado nesta pesquisa

Especificações			
Emissões	Euro V Heavy Duty/Proconve P7		
Configuração	4 cilindros em linha		
Válvulas/ Cilindro	4		
Cilindrada	4,8 litros		
Diâmetro x Curso	105 x 137 mm		
Sistema de combustão	Injeção direta		
Sistema de injeção	Common Rail Eletrônico		
Aspiração	Turbo WG Intercooler		
Potência	150cv (110,3kW) @ 2.200rpm	165cv (121,3kW) @ 2.200rpm	190cv (139,7kW) @ 2.200rpm
Torque	550 Nm (56kgf.m) @ 1.200~1.600rpm	600 Nm (61kgf.m) @ 1.200~1.600rpm	720 Nm (73kgf.m) @ 1.200~1.600rpm
Peso seco	426 kg		
Pós-tratamento	SCR		
Dimensões (A x C x L)	900 x 975x 826 mm		

#### 4.1.2. Caracterização dos combustíveis utilizados no teste com motores

Os combustíveis utilizados foram o diesel S-10 e o biodiesel de soja B-20 (diesel S-10 acrescido de 20% de biodiesel), ambos caracterizados através de ensaios da *American Society for Testing and Materials* (ASTM), Normas Brasileiras Regulamentadoras (NBR) e *European Standard* (EN) de acordo com as exigências da ANP no Laboratório de Análises de Combustíveis Automotivos (LCAUT–UFPR).

As amostras foram acondicionadas em recipientes âmbar, protegidas da luz, e refrigeradas à temperatura de 4 °C até o momento do ensaio. As análises foram realizadas pelo Laboratório de Análises de Combustíveis Automotivos (LCAUT) e os resultados da caracterização são apresentados na Tabela 3.

**Tabela 3:** Caracterização dos combustíveis dos experimentos em bancada.

Parâmetro	B-5	B-20	Unidade	MÉTODO
Ponto de Fulgor	66,5	80,5	(°C)	ASTM D93
Enxofre Total	6,0	4,0	(mg/kg)	ASTM D7039
Massa Específica a 20 °C	842,9	852	(kg/m <sup>3</sup> )	ASTM D4052
Cor	Amarela	Amarela	-	Visual
Aspecto	Límpido e isento de impurezas	Límpido e isento de impurezas	-	NBR 14954
Viscosidade a 40 °C	3,2	4,0	(mm <sup>2</sup> /s)	ASTM D445
Número de cetano derivado	53	56	-	ASTM D6890
Resíduo de carbono	0,02	0,07	%massa	ASTM D4530
Água	77	121	mg/kg	ASTM D6304
Teor de Biodiesel	6,1	19,4	%volume	EN 14078

#### 4.1.3. Amostragem em bancada de motores

Quatro distintos experimentos, todos sob pressão constante de 1 atm, foram executados na bancada de testes para a obtenção das amostras de material particulado e gasoso, variando o combustível e a utilização do SCR como mostra a Tabela 4:

**Tabela 4:** Esquema do experimento em bancada

<b>Experimento</b>	<b>Combustível</b>	<b>SCR</b>
<b>1</b>	S-10	Ligado
<b>2</b>	S-10	Desligado
<b>3</b>	B-20	Ligado
<b>4</b>	B-20	Desligado

Para as análises dos compostos gasosos HC, NO<sub>x</sub>, CO utilizou-se o sistema de medição *online* MEXA – 7500 DEGR da marca HORIBA, instalado no LEME. O equipamento utiliza os métodos de infravermelho para medição do CO, ionização de chama para a medição do HC e quimiluminescência para a medição do NO<sub>x</sub>, e os resultados são apresentados em tempo real pelo equipamento.

Para o material particulado total foram utilizados filtros de quartzo Pallflex® de 47 mm. O amostrador utilizado foi o *Smart Sampler* da AVL® conectado ao sistema de escapamento do motor.

Na coleta do material particulado para a aferição de massa, substratos de alumínio de 47 mm, pesados antes e depois da amostragem, foram impactados pelas emissões do motor. O amostrador utilizado foi o *Micro-Orifice Uniform Deposition Impactors™* (MOUDI™) conectado a uma bomba a vácuo ajustada para o fluxo de 10 l/min.

#### 4.2. Experimentação em veículos comerciais

O estudo foi realizado em quatro veículos: um Euro III, sem sistema de pós tratamento, abastecido com diesel S-500 (Euro III). Um veículo Euro V equipado com SCR, abastecido com diesel S-10 (Euro V-SCR) e dois veículos Euro V equipados com EGR abastecidos com diesel S-10 de diferentes origens (Euro V-EGR1 e Euro V-EGR2).




Anteriormente ao início das amostragens, cada veículo foi mantido em marcha lenta por um período de uma hora para o aquecimento e estabilização da temperatura do motor, permanecendo nestas condições durante a amostragem.

#### 4.2.1. Veículos

As características técnicas dos veículos estudados são apresentadas na Tabela 5.

**Tabela 5:** Características técnicas dos veículos utilizados nesta pesquisa.

Veículo	Euro III	Euro V-SCR	Euro V-EGR1	Euro V-EGR2
<b>Modelo</b>	13.180	5.150	13.190	17.190
				
<b>Motor</b>	MWM 4.12 TCE	Cummins / ISF 150	MAN D08 34 190	MAN D08 34 190
<b>Tipo</b>	4 cilindros em linha, turbo e intercooler	4 cilindros em linha, turbo e intercooler	4 cilindros em linha, turbo e intercooler	4 cilindros em linha, turbo e intercooler
<b>Cilindrada</b>	4748 cm <sup>3</sup>	3800 cm <sup>3</sup>	4580 cm <sup>3</sup>	4580 cm <sup>3</sup>
<b>Potência</b>	180 cv, 132 kW, 2200 rpm	150 cv, 112 kW, 2600 rpm	186 cv, 137 kW, 2500 rpm	186 cv, 137 kW, 2500 rpm
<b>Torque</b>	600 Nm, 1550 - 2000 rpm	450 Nm, 1100 - 1900 rpm	700 Nm, 1100 - 1600 rpm	700 Nm, 1100 - 1600 rpm
<b>Sistema de injeção</b>	Common Rail	Common Rail	Common Rail	Common Rail
<b>Combustível</b>	Diesel – S-500	Diesel – S-10	Diesel – S-10(1)	Diesel – S-10(2)

#### 4.2.2. Caracterização dos combustíveis dos testes em veículos comerciais

Nesta pesquisa foram utilizados os seguintes combustíveis: diesel com teor de enxofre máximo de 10 ppm obtidos de dois postos de abastecimento (diesel S-10(1) e S-10(2)) e diesel com teor de enxofre máximo de 500 ppm (diesel S-500), todos com 5% de biodiesel conforme a lei nº 11.097. Os combustíveis foram caracterizados através de ensaios da *American Society for Testing and Materials* (ASTM), Normas Brasileiras Regulamentadoras (NBR) e *European Standard* (EN) de acordo com as exigências da ANP.

As amostras de diesel foram acondicionadas em recipientes tipo âmbar, protegidas da luz, e refrigeradas à temperatura de 4 °C até o momento do ensaio. As

análises foram realizadas pelo Laboratório de Análises de Combustíveis Automotivos (LACAUT), os resultados da caracterização são apresentados na Tabela 6.

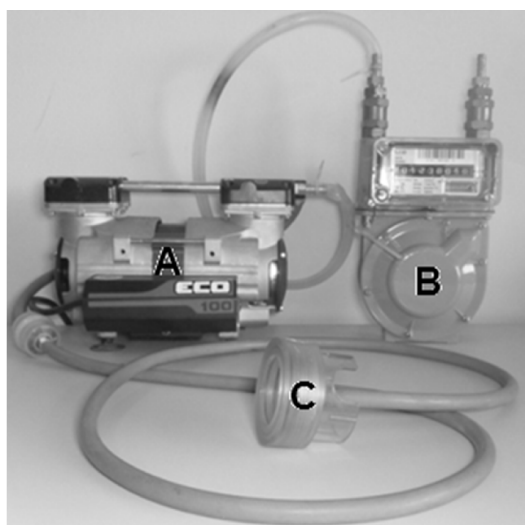
**Tabela 6:** Análise dos combustíveis dos testes em veículos comerciais.

Parâmetro	S-500	S-10(1)	S-10(2)	Unidade	MÉTODO
Ponto de Fulgor	50,5	67,5	62,2	(°C)	ASTM D93
Enxofre Total	248	6	4,2	(mg/kg)	ASTM D7039
Massa Específica a 20 °C	855,3	843,9	841,6	(kg/m <sup>3</sup> )	ASTM D4052
Cor	Vermelha	Amarela	Amarela	-	Visual
Aspecto	Límpido e isento de impurezas	Límpido e isento de impurezas	Límpido e isento de impurezas	-	NBR 14954
Viscosidade a 40 °C	3,3	3,1	2,9	(mm <sup>2</sup> /s)	ASTM D445
Número de cetano	48,4	50,2	51,5	-	ASTM D6890
Resíduo de carbono	0,03	0,01	0,01	%massa	ASTM D4530
Água	136	76	64	mg/kg	ASTM D6304
Teor de Biodiesel	5,0	5,0	5,1	%volume	EN 14078

Fonte: Lacaut

#### 4.2.3. Amostragem de Material Particulado Total (MPT)

O material particulado total foi coletado sobre filtros de quartzo acondicionados em suportes acrílicos de 47 mm de diâmetro, utilizando-se uma bomba a vácuo com capacidade de 30 l/min e a um contador de volume de gases. Tais filtros foram utilizados na análise de carbono negro, fluorescência de raios X e cromatografia de íons. Os equipamentos utilizados nesta amostragem são apresentados na Figura 14.



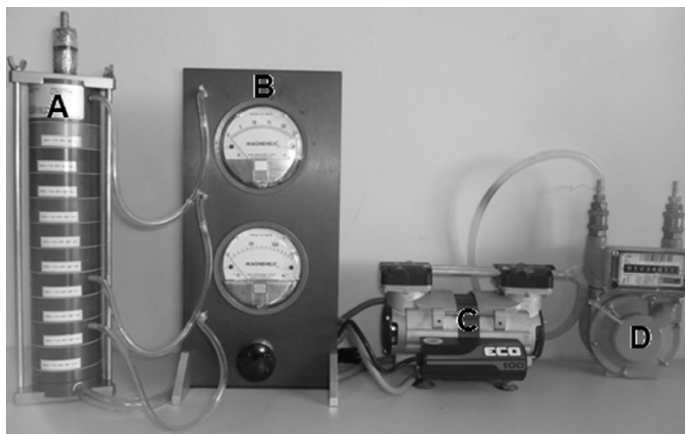
**Figura 14:** Equipamentos utilizados para amostragem de MPT  
A= Bomba, B= Medidor de Fluxo, C= Amostrador.

O amostrador foi posicionado a uma distância de 20 cm do tubo de escape, enquanto o veículo foi mantido em marcha lenta. Os experimentos foram realizados em triplicata para cada um dos veículos analisados, sendo coletados volumes de 0,5 m<sup>3</sup> para cada replicata.

#### 4.2.4. Amostragem de Material Particulado Fracionado (MPF)

Na amostragem de material particulado fracionado foi utilizado o impactador inercial de cascata *Micro-Orifice Uniform Deposition Impactors*<sup>™</sup> (MOUDI<sup>™</sup>) modelo 110-R o qual possui 10 estágios de separação de acordo com o diâmetro de partícula.

Durante a amostragem uma bomba a vácuo manteve o fluxo de coleta constante em 10 l/min, de acordo com as especificações técnicas do equipamento; o volume de gás amostrado foi registrado por um contador de volume de gases. A Figura 15 apresenta os equipamentos utilizados nesta amostragem.



**Figura 15:** Equipamentos utilizados para amostragem de MPF.

A= Amostrador, B= Regulador de pressão, C= Bomba, D= Medidor de fluxo.

O coletor do amostrador foi posicionado a uma distância de 20 cm do tubo de escape, enquanto o veículo foi mantido em marcha lenta. Os experimentos foram realizados em triplicata para cada veículo analisado, sendo coletados volumes de 0,5 m<sup>3</sup> para cada replicata.

Para a análise gravimétrica foram coletadas porções fracionadas de material particulado sobre substratos de alumínio de 47 mm, os quais foram pesados

previamente seguindo a metodologia NIOSH 5000, conforme já descrito anteriormente.

#### 4.3. Técnicas analíticas

A seguir são apresentadas as técnicas analíticas empregadas para a análise das amostras.

##### 4.3.1. Gases Legislados

Para a coleta dos dados de HC, NO<sub>x</sub> e CO, foi utilizado o analisador de gases MEXA – 7500 DEGR da marca HORIBA instalado no LEME. O equipamento utiliza os métodos de infravermelho para medição do CO, ionização de chama para a medição do HC e quimiluminescência para a medição do NO<sub>x</sub>. Os resultados são apresentados em tempo real pelo equipamento.

##### 4.3.2. Massa

A técnica de gravimetria, utilizada para a determinação da massa amostrada no experimento, consiste na pesagem do filtro ou substrato antes e depois da amostragem. A razão entre a massa obtida e o volume de gases amostrados permite calcular a concentração média de material particulado gerado pelo motor para determinado volume de gases emitidos.

No experimento, utilizou-se substratos de alumínio de 47 mm pesados numa micro balança Sartorius® modelo MSA2.7S-000-DF de ultraprecisão (0,1 µg), apresentada na Figura 16. Utilizando-se a metodologia de pesagem NIOSH 5000, os substratos foram previamente ambientados e três pesagens foram consideradas para o cálculo de uma média, sendo o desvio padrão sempre inferior a 10 µg.



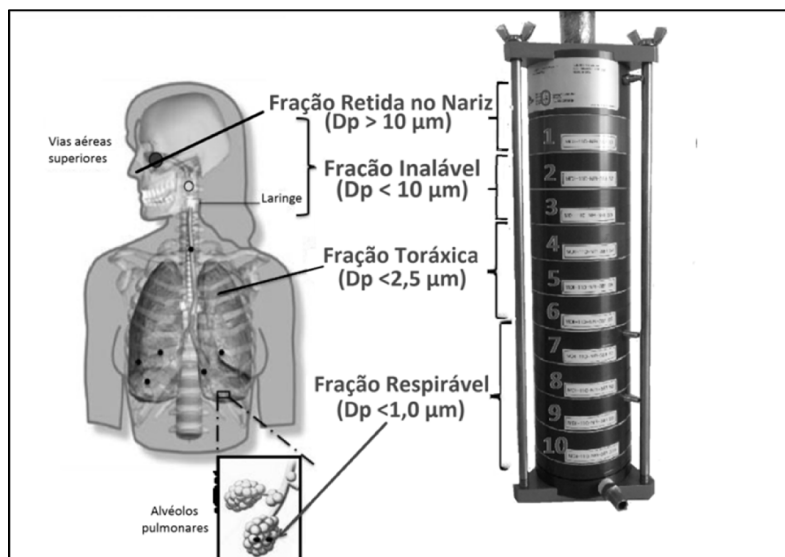
**Figura 16:** Micro balança Sartorius modelo MSA2.7S-000-DF

#### 4.3.3. Massa fracionada

O fracionamento do material particulado foi obtido nos diferentes estágios de separação do amostrador MOUDI relacionados ao diâmetro aerodinâmico das partículas (Tabela 7). De acordo com o tamanho, as partículas podem se instalar em diferentes regiões do sistema respiratório. Portanto, podem ser correlacionadas aos estágios do amostrador MOUDI, como mostra a Figura 17.

**Tabela 7:** Especificações Técnicas do MOUDI

Estágio	Tamanho nominal de corte ( $\mu\text{m}$ )
0	> 18
1	10
2	5,6
3	3,2
4	1,8
5	1,0
6	0,56
7	0,32
8	0,18
9	0,10
10	0,056



**Figura 17:** Deposição de partículas no MOUDI correlacionadas ao corpo humano.

#### 4.3.4. Composição elementar

O princípio da técnica descreve que um feixe de raios-X incide na amostra, deslocando os elétrons das camadas eletrônicas mais internas do átomo. Os elétrons mais externos, para suprir a vacância do elétron removido, realizam a mudança para as orbitas interiores, as quais possuem menor nível energético. Neste processo a energia excedente é liberada na forma de fótons, originando o efeito da fluorescência quando o elétron migra para uma orbita mais próxima ao núcleo. A análise do espectro desta energia dispersada é o que determina os componentes elementares da amostra analisada, já que cada elemento apresenta um espectro característico (Oreščanin, 2008).

Os resultados obtidos são de concentração de cada elemento por área do filtro, devendo ser multiplicados pelo volume da amostragem para a obtenção da real concentração. A fluorescência de raios-X é uma técnica não destrutiva, portanto os filtros puderam ser utilizados em outras análises.

Para a análise elementar da amostra do material particulado foi utilizada a técnica de fluorescência de raios-X com o analisador *X-ray Fluorescence Spectrometer ED-XRF MiniPal 4* (Figura 18), fabricado pela empresa *PANalytical*, instalado no Laboratório de Análises de Minerais e Rochas (LAMIR) na Universidade Federal do Paraná (UFPR).



**Figura 18:** Espectrômetro de fluorescência de raios X ED-XRF MiniPal 4

Este equipamento permite a análise de amostras sólidas e líquidas. É utilizado para medir a concentração de elementos a partir de Sódio até Urânio. Sua potência de 9 watts foi calibrada para duas condições, 9 kV e 1 mA, para elementos leves, e 30 kV e 0,3 mA para elementos médios. Além disso, através do software pode ser selecionado um dos 5 filtros internos do espectrômetro (Tabela 8) para minimizar os efeitos de radiação de fundo (SILVA, 2014). Neste estudo utilizou-se o filtro de alumínio fino (Al-fino).

**Tabela 8:** Filtros internos do FR-X

Material do filtro	Espessura do filtro
Kapton	50 $\mu\text{m}$
Alumínio (Al-fino)	50 $\mu\text{m}$
Alumínio (Al)	200 $\mu\text{m}$
Molibdênio (Mo)	100 $\mu\text{m}$
Prata (Ag)	100 $\mu\text{m}$

#### 4.3.5. Carbono negro (*black carbon* – BC)

Aerossóis afetam a temperatura e o clima da Terra, alterando as propriedades radiativas da atmosfera. Um importante componente desta força radiativa de aerossóis é o *black carbon* (carbono negro), liberado a partir da queima de combustíveis fósseis e biomassa (JACOBSON, 2000).

O carbono elementar influencia o aquecimento atmosférico devido à capacidade de espalhamento da radiação solar e da capacidade de absorver calor

pela transformação das ondas de alta frequência vindas do sol (luz) em ondas infravermelho (calor), o que evita que tais ondas sejam refletidas para o espaço (diminuição do albedo) (RAMANATHAN *et al.*, 2007).

A mensuração da atenuação ótica foi realizada por meio do transmissômetro ótico *SootScan*<sup>®</sup> modelo OT 21 (Figura 19) fabricado pela Magee Scientific Company, o qual mede a atenuação da luz nos comprimentos de onda 370 nm correspondente ao ultravioleta e 880 nm correspondente ao infravermelho. O método se baseia na atenuação do feixe de luz transmitido através da amostra e utiliza o comprimento de onda incidente e o coeficiente de absorção relativo ao filtro para determinar a atenuação ótica da amostra (MAGEE SCIENTIFIC, 2007).



**Figura 19:** Transmissômetro ótico OT 21

Para a determinação da concentração de CB, multiplica-se a atenuação medida pela área do filtro e divide-se pelo volume de ar amostrado.

#### 4.3.6. Cromatografia de Íons

A cromatografia de íons, criada pelo botânico russo Mikhail S. Tswett no início do século XX, consiste em fazer com que uma fase móvel flua através de uma fase estacionária, a qual possui diferentes forças de interação com o fluido. Desta maneira os compostos com menor afinidade passam com maior facilidade enquanto os de maior afinidade demoram mais na realização da transposição, separando assim os componentes da amostra.

Na determinação dos cátions e ânions solúveis presentes no material particulado, utilizou-se cromatografia de íons por meio do cromatógrafo ICS-5000<sup>®</sup> (Figura 20) fabricado pela empresa Dionex.





**Figura 20:** Cromatógrafo Iônico Dionex ICS-5000

A cromatografia iônica é operada por “eluição”, ou seja, o sistema capilar (diâmetro interno de 2 mm) é continuamente preenchido por um eluente e quando a amostra é injetada ocorre o equilíbrio entre esse e a fase estacionária. A separação dos analitos ocorre na coluna capilar e o intervalo entre a injeção e a detecção caracteriza o tempo de retenção de cada componente da amostra, resultando em picos intervalados e permitindo sua identificação no cromatograma (HADDAD, 1990). Após o eluente carregar a amostra pela pré-coluna e coluna capilar a solução passa pela supressora que retira os íons do eluente, e posteriormente pelo detector de condutividade, resultando em melhor ajuste da linha de base e dos picos dos analitos (LUCY, HATSIS, 2004).

Para análise de ânions utilizou-se a coluna capilar IonPac AS19 e pré-coluna AG19. Foi aplicado um gradiente na concentração do eluente (hidróxido de potássio) variando de 1 a 45 mM ao longo da corrida, com vazão do sistema de  $0,33 \text{ mL min}^{-1}$  permitindo uma análise a cada 30 minutos. Para cátions, o eluente (ácido metanossulfônico) foi utilizado em condição isocrática de 20 mM com fluxo de  $0,33 \text{ mL min}^{-1}$  e tempo de análise de 16 minutos em cada réplica, com separação pela coluna IonPac CS12A com pré-coluna CG12A. Cada análise ocorreu em triplicata. Foram analisados por condutividade os seguintes ânions: fluoreto, cloreto, nitrato, brometo, nitrito, fosfato e sulfato e os seguintes cátions: lítio, sódio, amônio, potássio, magnésio e cálcio.

Para ambas as análises foram construídas curvas analíticas, preparando soluções de padrões com os elementos de interesse e concentrações determinadas previamente. Toda a quantificação é realizada por meio de cálculo de área sob o pico a partir da curva padrão injetada nas mesmas condições que as amostras, com

auxílio do software Chromeleon® para processamento dos cromatogramas gerados (BARBOSA, 2014).

O Procedimento para a extração das amostras foi realizado de acordo com o procedimento padrão da US-EPA para a análise de ânions e cátions em escapamentos de veículos motorizados por cromatografia iônica líquida (US-EPA, 2011). Sendo extraídos por meio de ultrassom durante 60 minutos em 12 mL de água ultra-pura (condutividade 0,055  $\mu$ S) e 100 $\mu$  de álcool isopropílico. Para a estabilização das partículas, as amostras foram mantidas por uma noite no refrigerador a 4 °C, e em seguida filtradas em membrana de 0,22  $\mu$ m (Millex-Millipore) e analisados em triplicata. Filtros brancos também foram extraídos para exclusão da quantificação referente aos possíveis analitos oriundos do substrato de amostragem.

O cromatógrafo ICS-5000 foi configurado para a detecção e quantificação de cátions e ânions de acordo com a Tabela 9.

**Tabela 9:** Configuração técnica do Cromatógrafo

	<b>Eluente</b>	<b>Pré-coluna</b>	<b>Coluna</b>	<b>Supressora</b>	<b>Detector</b>
<b>Ânions</b>	KOH	AG19	AS19	ASRS 300 (2 mm)	Condutivímetro
<b>Cátions</b>	MSA	CG12	CS12	CSRS 300 (2 mm)	Condutivímetro

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos pelas técnicas analíticas empregadas nas amostras coletadas nos testes em bancada e em com veículos comerciais.

### 5.1. Resultados dos testes em bancada de Motores

Nesta sessão serão apresentados e discutidos os resultados das emissões de compostos legislados e de carbono negro, obtidos nos testes em bancada no ciclo ETC e em marcha lenta, para combustível B-5 e B-20.

#### 5.1.1. Emissões de compostos legislados no ciclo ETC

As Figuras 21 e 22 mostram as concentrações das emissões do motor Euro V submetido ao ciclo de testes ETC abastecido com diesel B-5 e B-20, nas duas condições de teste: com o sistema SCR ligado e desligado. Sendo que apenas nos ensaios correspondentes a SCR ligado houve o uso do ARLA-32.

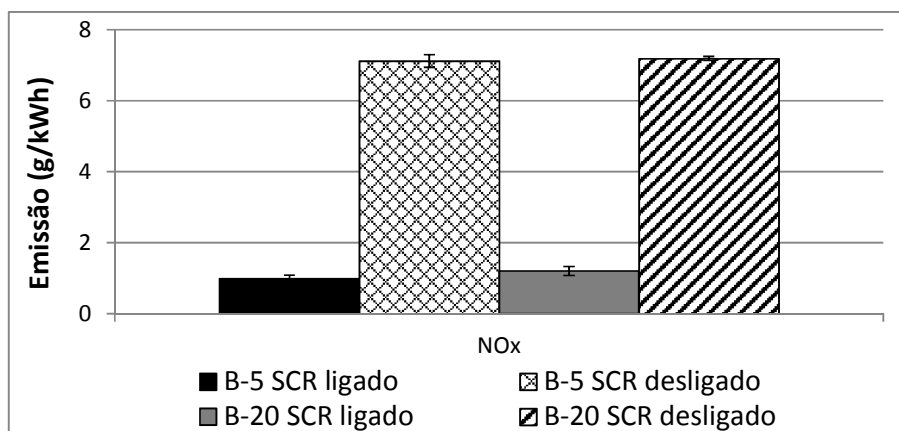
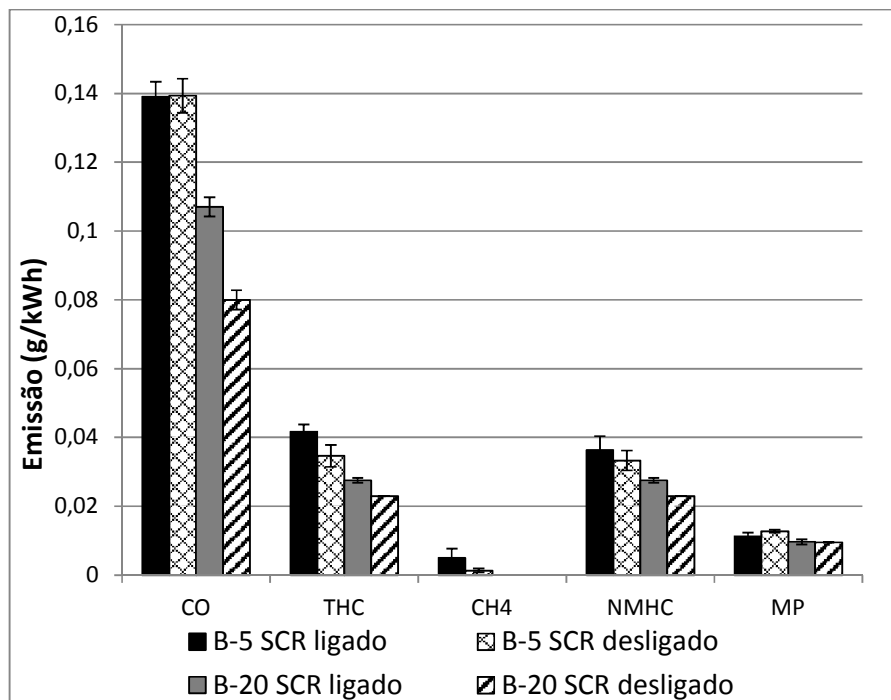


Figura 21: Emissão de NO<sub>x</sub> no teste ETC em bancada.



**Figura 22:** Emissão compostos legislados no teste ETC em bancada.

**Tabela 10:** Emissão de compostos legislados no teste ETC em bancada, em g/kWh

	CO	NO <sub>x</sub>	THC	CH <sub>4</sub>	NMHC	MP
<b>B-5 SCR ligado</b>	0,139	0,982	0,042	0,005	0,036	0,011
<b>B-5 SCR desligado</b>	0,139	7,119	0,035	0,001	0,033	0,013
<b>B-20 SCR ligado</b>	0,107	1,202	0,028	ND	0,028	0,010
<b>B-20 SCR desligado</b>	0,080	7,188	0,023	ND	0,023	0,010

Como esperado, destaca-se a redução na concentração do NO<sub>x</sub> gerado pelo motor devido ao uso da tecnologia SCR, diminuindo cerca de 85% da emissão deste poluente, tanto para os testes realizados com o combustível B-5 como nos realizados com B-20 (Figura 21). O índice de redução encontrado nestes experimentos foi comparável ao medido por Oh e Lee (2014) e Ake *et al.*, (2005), que também observaram em seus estudos valores de redução similares.

A concentração de NO<sub>x</sub> produzido pelo motor diesel abastecido com diesel B-20 foi cerca de 17% maior do que no ensaio com o motor abastecido com diesel B-5, nos testes realizados com o sistema SCR ligado (Figura 21). A relação de aumento da emissão de NO<sub>x</sub> de B-5 para B-20 também foi observada por Koc e Abdullah (2013).

Justifica-se este efeito com base na presença de maior quantidade de oxigênio no biodiesel, o que melhora a eficiência de combustão no interior do motor. A diminuição das emissões de CO, THC e MP corroboram com esta afirmação, pois estes são originários da queima incompleta de compostos orgânicos. Por outro lado, uma quantidade maior de oxigênio facilita o processo de oxidação, culminando na elevação da geração de NO<sub>x</sub>.

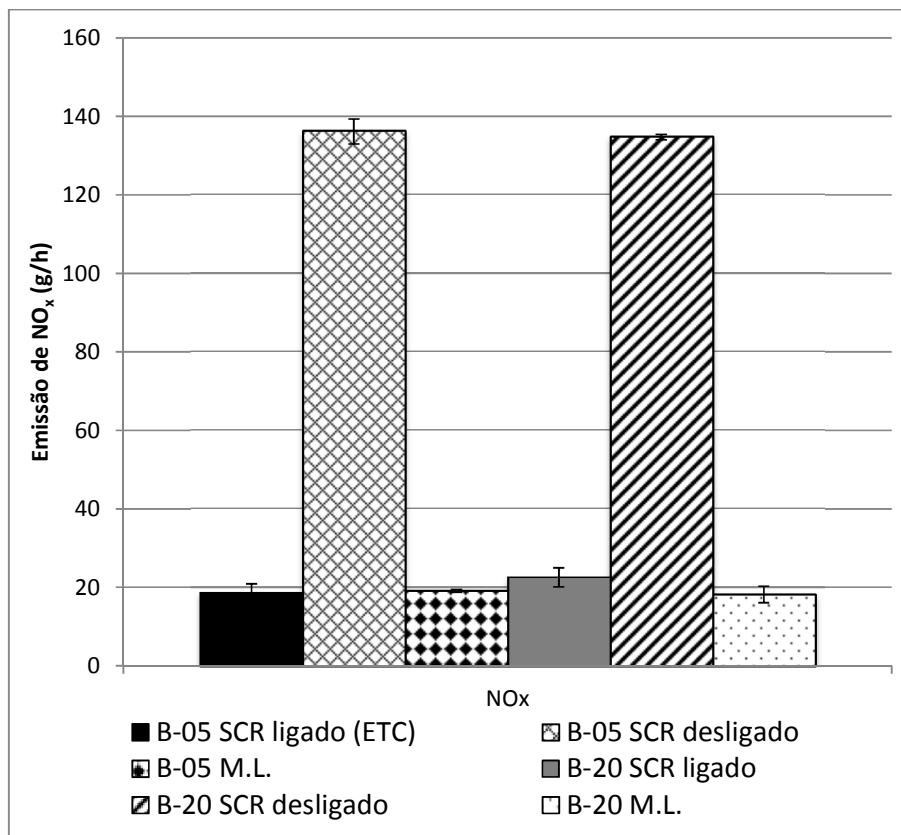
A Organização Mundial da Saúde estima que uma redução nos níveis de partículas presentes no ar poderia reduzir as mortes relacionadas a efeitos adversos da poluição atmosférica (OMS, 2013). Por isso é importante destacar a redução na geração de material particulado na ordem de 15% com a utilização do combustível com maior fração de biodiesel (B-20).

#### 5.1.2. Emissões de compostos legislados em marcha lenta

As legislações referentes às emissões provenientes de motores diesel, tanto brasileiras quanto europeias, adotam a unidade de medida para os poluentes em g/kWh, a qual consiste em ponderar a emissão em g/h pela potência, permitindo assim a comparação entre diferentes motores. Contudo, este estudo visou analisar as emissões em marcha lenta, então o uso desta unidade de medida ficou impossibilitado, uma vez que a potência desempenhada pelo motor nesta condição é nula.

Para contornar esta dificuldade foi adotado além de g/kWh uma unidade de medida independente da potência do motor, ou seja, em g/h. Os resultados são expressos, quando possível, nas duas unidades de medida, o que permite observar que o uso desta não influencia ou altera a relação entre os resultados observados, com o objetivo de determinar se as emissões provenientes de motores em marcha lenta apresentam valores representativos quando comparados ao ciclo de ensaios ETC.

Os resultados desta seção apresentam as emissões do motor submetido ao ciclo ETC e ao teste em marcha lenta, abastecido com diesel B-5 e B-20, com SCR ligado ou desligado. Os resultados são apresentados em gramas por hora nas Figuras 23 e 24, e os valores de concentração de material particulado são destacados na Figura 25.



**Figura 23:** Emissão de NO<sub>x</sub> no teste ETC e M.L em bancada.

**Tabela 11:** Emissão de NO<sub>x</sub> no teste ETC e M.L em bancada, expressos em g/h.

	NO <sub>x</sub>
<b>B-05 SCR ligado (ETC)</b>	18,606
<b>B-20 SCR ligado</b>	22,528
<b>B-05 SCR desligado</b>	136,156
<b>B-20 SCR desligado</b>	134,735
<b>B-05 M.L.</b>	19,063
<b>B-20 M.L.</b>	18,140

Pela Figura 23, observa-se que a geração de NO<sub>x</sub> no motor abastecido com B-5 em marcha lenta é equivalente à gerada pelo motor com o mesmo combustível submetido ao ciclo de ensaios ETC com o SCR ligado. Em marcha lenta, conforme observado na Figura 24, compostos como CO e THC apresentam concentrações superiores as do ciclo ETC.



Figura 24: Emissão de compostos legislados no teste ETC e M.L em bancada.

No que se refere ao material particulado a geração em marcha lenta resultou em cerca de um décimo da gerada pelo motor no ciclo de testes ETC, como pode ser observado na figura 25.

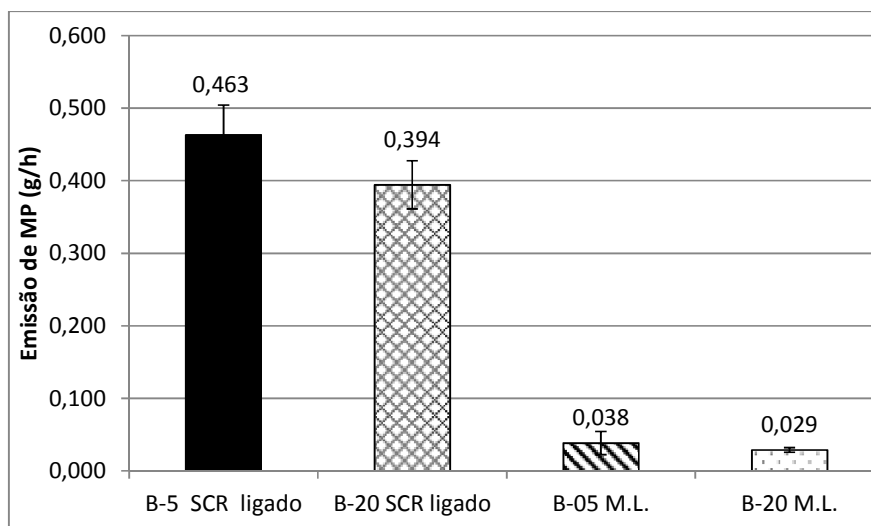


Figura 25: Emissão de material particulado no teste ETC e M.L em bancada.

**Tabela 12:** Emissão de compostos legislados no teste ETC e M.L em bancada, em g/h.

	CO	THC	CH <sub>4</sub>	NMHC	MP
<b>B-05 SCR ligado</b>	4,561	2,831	0,382	2,449	0,463
<b>B-20 SCR ligado (ETC)</b>	3,477	1,839	ND	1,839	0,394
<b>B-05 SCR desligado</b>	4,412	2,397	0,125	2,271	0,520
<b>B-20 SCR desligado</b>	2,492	1,546	ND	1,546	0,395
<b>B-05 M.L.</b>	11,648	3,487	0,127	3,361	0,038
<b>B-20 M.L.</b>	10,767	2,029	ND	2,029	0,029

Na experimentação com diesel B-20 observa-se que a geração de NO<sub>x</sub> em marcha lenta representou uma concentração equivalente a 80% da gerada pelo motor submetido ao ciclo de ensaios ETC (Figura 23). Compostos como CO e os THC apresentam concentrações superiores quando o motor foi submetido ao teste em marcha lenta (Figura 24). No que se refere ao material particulado, a geração foi 15 vezes menor em marcha lenta comparado ao ciclo ETC (Figura 25).

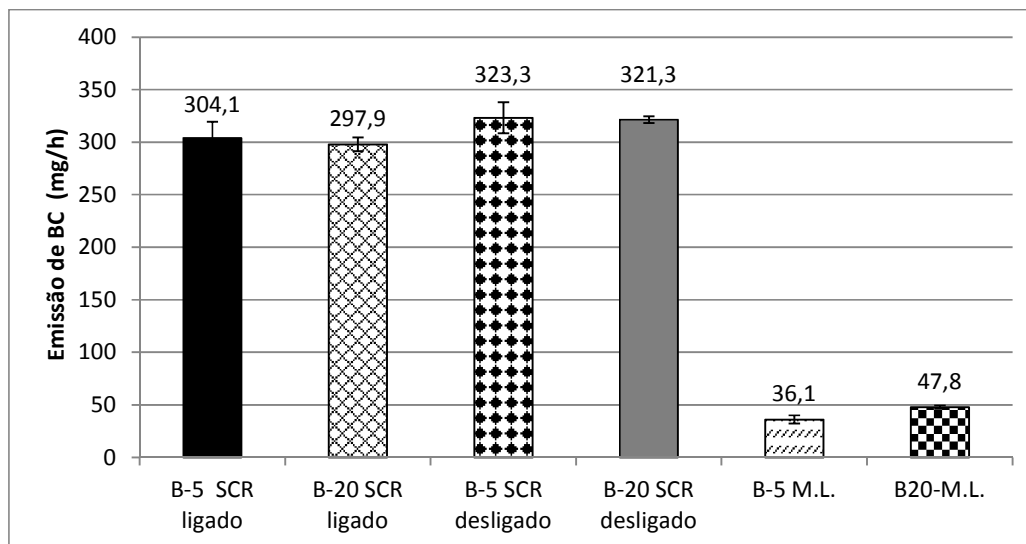
Estes dados indicam que os valores de emissão de poluentes obtidos para a marcha lenta, mesmo sem carga e com baixa rotação, são expressivos quando comparados aos valores obtidos em um ensaio ETC, tanto na experimentação com motor abastecido com diesel B-5 ou com diesel B-20. Dessa forma os resultados corroboram com o documento técnico da EPA que afirma que os veículos a diesel emitem uma significativa quantidade de NO<sub>x</sub> e material particulado quando em marcha lenta (US-EPA, 2002).

A comparação entre os testes em marcha lenta, para o motor abastecido com B-5 e B-20 apontou que o uso de uma porção maior de biodiesel resultou na diminuição de 35%, na geração de material particulado, além de uma redução de 40% dos THC, sem aumentar significativamente a geração de NO<sub>x</sub> e CO.

### 5.1.3. Carbono negro resultante dos testes em bancada

Os resultados da experimentação em bancada referentes à massa de carbono negro produzida por hora são apresentados na Figura 26. No experimento o motor foi testado com a utilização do combustível diesel B-5 e diesel B-20 e submetido a ciclo de ensaios ETC e a operação em marcha lenta. Nestas condições foram realizados testes com o sistema de pós-tratamento SCR ligado e desligado.





**Figura 26:** Carbono negro resultado do teste ETC e M.L. em bancada.

Na Figura 26 é possível observar que o uso do sistema de pós-tratamento SCR provocou uma pequena redução da concentração de carbono negro emitido pelo motor submetido ao ciclo ETC. Observou-se tal efeito tanto para o diesel B-5 quanto para o diesel B-20. Contudo, baseado no teste estatístico de t-student com intervalo de confiança de 95%, não é possível afirmar que a utilização do sistema de pós-tratamento SCR reduza significativamente a geração de carbono negro tanto para ambos os combustíveis.

Ainda de acordo com a Figura 26, é possível observar uma pequena redução na geração de carbono elementar no teste ETC realizado com o uso do SCR quando abastecido com uma fração maior de biodiesel (B-20), quando comparado ao mesmo teste realizado com o combustível B-5. Contudo, com base no teste estatístico não é possível afirmar com intervalo de confiança de 95% que tal diferença é significativa.

O teste t-student mostrou, com intervalo de confiança de 95%, que em marcha lenta um motor diesel abastecido com diesel B-20 gera uma quantidade significativamente maior de carbono negro em comparação ao abastecido com B-5. Portanto, os resultados apontam que o percentual de biodiesel adicionado ao diesel afeta de diferentes maneiras. A geração de carbono negro quando o motor é submetido à marcha lenta e quando é submetido a altas rotações e carga.

Observa-se também que a emissão de carbono negro em um motor diesel abastecido com B-5 e submetido à marcha lenta representa 11,9% da quantidade

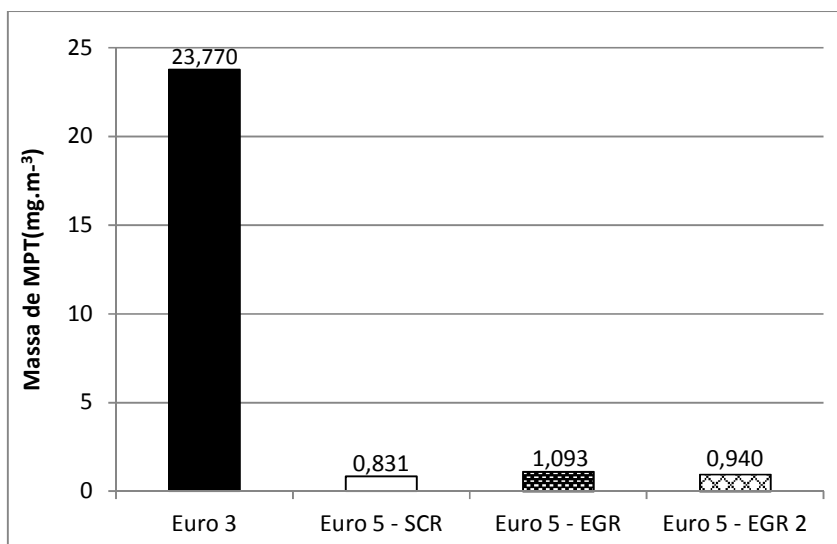
gerada pelo mesmo motor submetido ao ciclo ETC. Adicionalmente, a emissão de carbono negro do motor em marcha lenta abastecido com B-20 representa 17,8% da quantidade gerada pelo mesmo motor submetido ao ciclo ETC, evidenciando que em marcha lenta o motor gera uma maior quantidade de carbono negro quando abastecido com B-20 em comparação ao B-5.

## 5.2. Experimentação em veículos comerciais

Nesta sessão serão apresentados e discutidos os resultados das análises de massa total e fracionada, composição elementar, íons solúveis e carbono negro referentes ao material particulado gerado pelos veículos comerciais em marcha lenta.

### 5.2.1. Material particulado total (MPT)

A Figura 27 apresenta os resultados referentes ao material particulado total gerado pelos veículos comerciais testados em marcha lenta.



**Figura 27:** Material particulado total resultante dos testes em veículos comerciais.

#### 5.2.1.1. Comparativo Euro III e Euro V

De acordo com a Figura 27, os resultados obtidos para os caminhões com motor Euro V geraram em média pouco menos de 1 mg.m<sup>-3</sup> MPT, sendo cerca de 23 vezes menor que a quantidade produzida pelo caminhão com motor Euro III que

gerou em média  $23,77 \text{ mg.m}^{-3}$ . Evidenciando os efeitos da evolução dos combustíveis e da tecnologia dos caminhões, provocados pela implantação de normas mais rígidas.

#### 5.2.1.2. Comparativo EGR e SCR

Os resultados referentes ao MPT obtidos para os caminhões Euro V abastecidos com o mesmo combustível (S-10), mostraram que o caminhão equipado com sistema de pós-tratamento EGR emitiu uma quantidade cerca de 20% superior de MPT do que caminhão equipado com SCR (Figura 27).

Como em condição de marcha lenta, os sistemas de pós-tratamento, tanto EGR quanto o SCR não atingem as condições de operação, mantendo-se inativos. As configurações do motor tornam-se mais claramente perceptíveis sobre suas emissões. Portanto, é provável que esta diferença deva-se ao ajuste do motor, pois veículos projetados para a utilização do SCR são ajustados para que a combustão ocorra em alta temperatura, provocando uma queima mais completa do diesel, o que gera uma menor quantidade de material particulado.

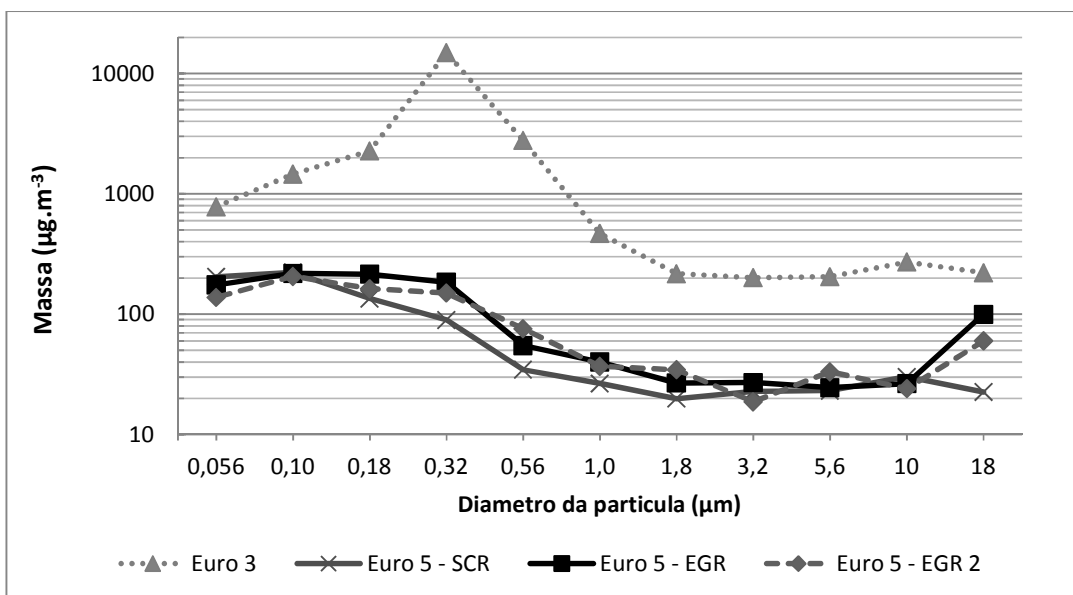
#### 5.2.1.3. Comparativo para diferentes combustíveis

No experimento realizado com objetivo de determinar a influência do combustível na geração de material particulado, o veículo 3 (EGR) e veículo 4 (EGR 2), ambos equipados com o mesmo tipo de motor e pós-tratamento, foram abastecidos com diferentes combustíveis. O veículo 3 recebeu o diesel S-10(1) e o veículo 4 recebeu o combustível S-10(2).

Observa-se, na Figura 27 que o veículo abastecido com diesel S-10 (2), gerou 14% menor quantidade de material particulado total, apesar deste combustível não ter apresentado diferença significativa em relação ao S-10 (1) nos testes de qualidade exigidos pela ANP. É provável que esta redução tenha ocorrido por uma diferença na estrutura química entre os combustíveis como, por exemplo, um possível caráter mais parafínico do diesel S-10 (2), propriedade esta relativa a origem da matéria prima utilizada na fabricação do combustível.

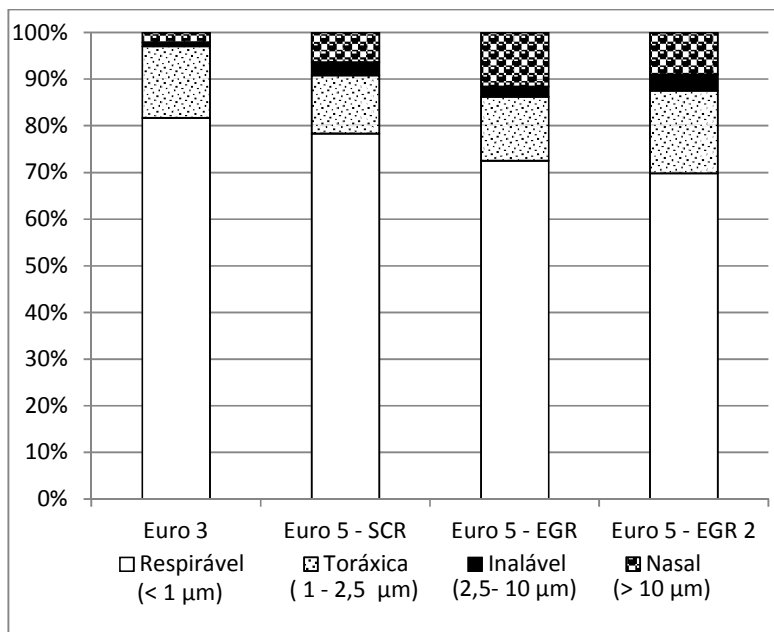
#### 5.2.2. Material Particulado Fracionado (MPF)

Observa-se na Figura 28 que nos quatro veículos avaliados existe a predominância de material particulado fino e ultrafino (menor que  $2,5 \mu\text{m}$ ).



**Figura 28:** Material Particulado Fracionado dos testes em veículos comerciais.

Observa-se que, apesar da redução da massa de carbono negro gerada pelos motores mais modernos (Euro V), a fração respirável é semelhante, como pode ser observado na Figura 28. Entretanto, no que se refere à distribuição da massa, em relação aos locais de deposição no corpo humano, todos os veículos apresentaram valores muito próximos ou acima de 70% na geração de material particulado respirável (menor que  $1 \mu\text{m}$ ), ou seja, capaz de alcançar os alvéolos pulmonares (figura 29).

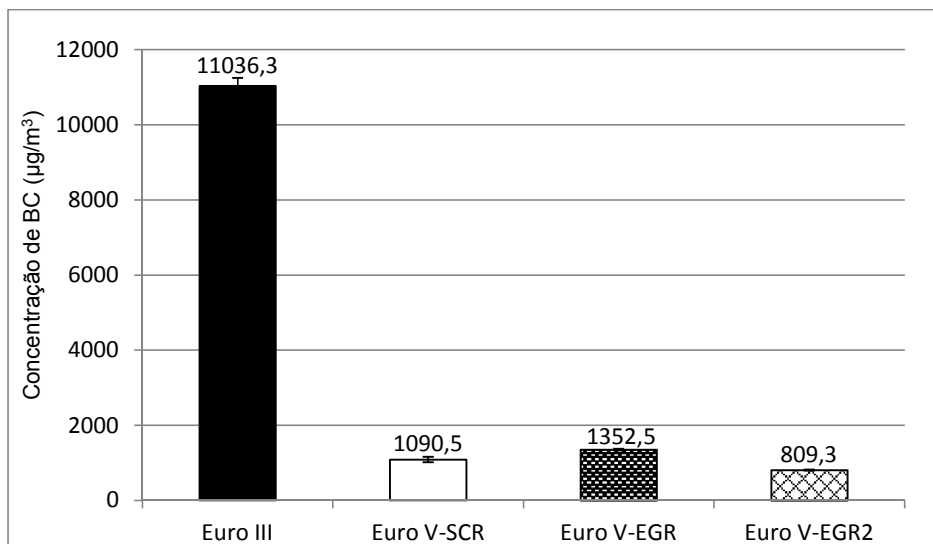


**Figura 29:** Percentual da emissão veicular de material particulado de acordo com a capacidade de penetração no sistema respiratório humano

Observa-se na Figura 28 e 29 que apesar da evolução das normas e a consequente diminuição das emissões, a distribuição do tamanho das partículas não foi fortemente afetado, permanecendo com o potencial de agir como meio de transporte para compostos tóxicos adsorvidos. De acordo com a Agência Europeia do Ambiente (AEA, 2013) o material particulado fino é o poluente mais nocivo para a saúde humana, sendo capaz de penetrar profundamente nos pulmões e alcançar o sistema circulatório. A Agência de Proteção Ambiental Americana (US-EPA, 2002), também relaciona o tamanho das partículas ao potencial de causar problemas a saúde, pois devido à capacidade de penetração podem afetar os pulmões e coração além de outros graves efeitos sobre a saúde.

### 5.2.3. Carbono negro resultante dos testes com veículos comerciais

Para a determinação da concentração de carbono negro emitido, cada veículo foi testado três vezes, gerando três filtros amostrados por caminhão. A concentração do carbono negro foi calculada através da atenuação ótica medida três vezes em cada filtro pelo transmissômetro ótico *SootScan*. Os resultados são apresentados na Figura 30.



**Figura 30:** Carbono negro resultante dos testes em veículos comerciais.

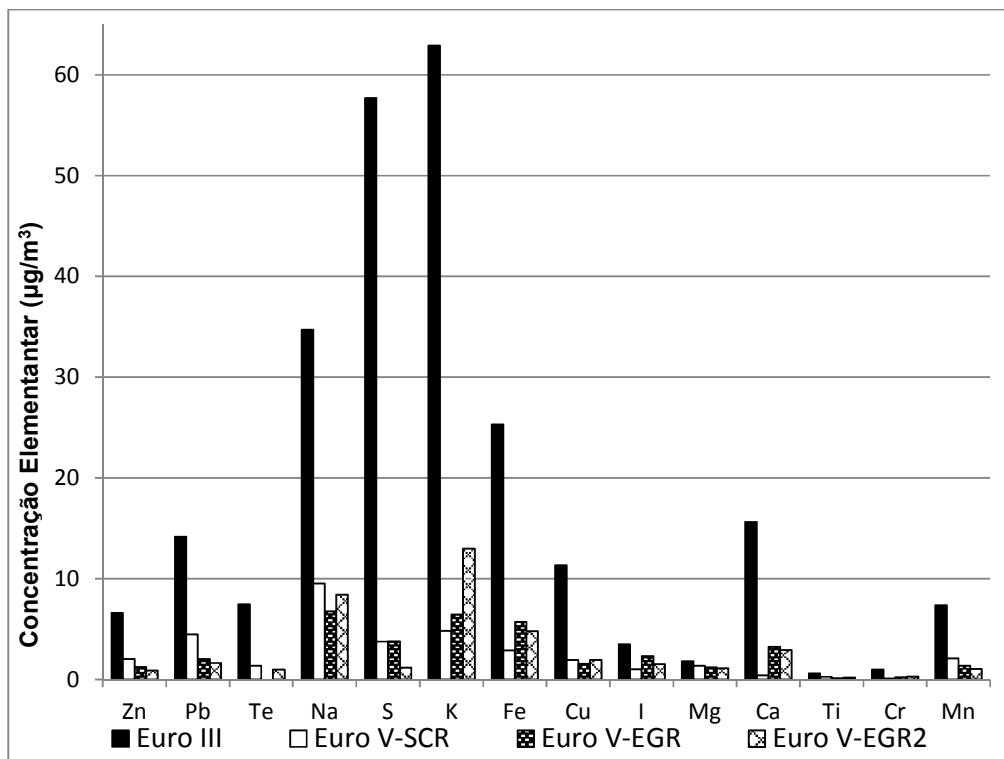
No comparativo entre os modelos de caminhão com diferentes motores, a concentração de carbono negro mostrou-se em média 10 vezes maior no caminhão modelo Euro III, quando comparado à média dos modelos Euro V.

Com base nos resultados obtidos e aplicando o teste estatístico *t-student* com 95% de confiança, é possível afirmar que em condições de marcha lenta, abastecidos com o mesmo combustível, o veículo equipado com o sistema de pós-tratamento SCR gerou uma quantidade menor de carbono negro em comparação ao modelo equipado com o sistema EGR de pós-tratamento.

Uma análise estatística, com base no teste de *t-student*, realizada nos dados obtidos para os veículos 3 e 4 mostrou, com uma margem de confiança de 95%, que a redução na geração de carbono negro é significativa. Sugerindo que em condição de marcha lenta, a qualidade do combustível teve influência na geração de carbono negro em motores que utilizam a tecnologia EGR no tratamento de emissões.

#### 5.2.4. Fluorescência de Raio-X (FR-X)

Os resultados da análise das concentrações elementares, de acordo com a técnica de fluorescência de raio-X, são demonstrados na Figura 31.



**Figura 31:** Concentrações elementares do material particulado emitido durante o teste em veículos comerciais

**Tabela 13:** Concentrações elementares do material particulado emitido durante o teste em veículos comerciais, em  $\mu\text{g}/\text{m}^3$

	Euro III	Euro V-SCR	Euro V-EGR	Euro V-EGR2
Zn	6,59	2,04	1,26	0,91
Pb	14,18	4,47	2,03	1,64
Te	7,48	1,38	ND	0,98
Na	34,72	9,53	6,76	8,42
S	57,72	3,77	3,78	1,2
K	62,91	4,84	6,44	12,99
Fe	25,32	2,89	5,73	4,82
Cu	11,35	1,93	1,56	1,95
I	3,49	1,01	2,34	1,52
Mg	1,83	1,36	1,21	1,1
Ca	15,63	0,42	3,25	2,91
Ti	0,61	0,26	0,14	0,2
Cr	1	0,1	0,23	0,29
Mn	7,37	2,09	1,36	1,05

É possível observar que o caminhão Euro III abastecido com S-500 apresentou uma concentração elementar expressivamente maior em relação aos caminhões Euro V abastecidos com S-10, com destaque para a concentração de enxofre que mostrou-se 15 vezes superior. Ainda em relação a este elemento, é

possível observar que não houve diferença significativa entre o Euro V-SCR e o Euro V-EGR abastecidos com o mesmo combustível, enquanto o Euro V-EGR2 abastecido com S10-2 resultou em uma concentração menor de enxofre na exaustão.

Diversos artigos correlacionam a presença de determinados elementos no ambiente urbano à utilização de diesel e biodiesel. HAN *et al.*, (2014) indica a queima de biodiesel em motores diesel como fonte de Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Mo, Sn e Pb encontrados na atmosfera de grandes cidades.

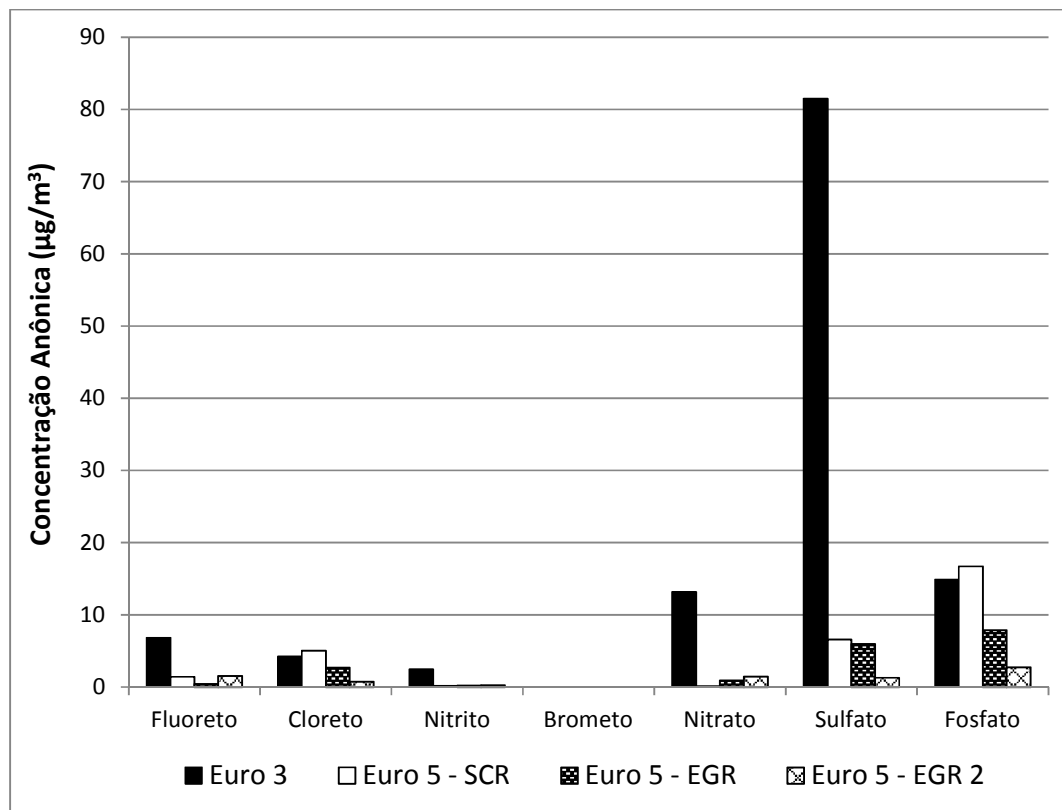
No mesmo sentido, o estudo desenvolvido por Gangwar *et al.*, (2012) indica a presença de Na, Ca, Fe, Pb, Si, Cu, Mg, B, Mn e Cr como principais componentes das emissões provenientes da queima de diesel, assim como em SAITOH *et al.*, (2003) que citam Na, Mg, Si, S, Cl, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn e Pb.

A correlação entre os dados destes artigos permite sugerir que, embora haja recorrência de alguns elementos, existe uma evidente variação na composição elementar das emissões provenientes da queima de diesel, sinalizando para uma variação na composição elementar do referido combustível.

#### 5.2.5. Cromatografia de Íons

Na análise dos ânions, destaca-se as maiores concentrações obtidas referente ao caminhão Euro III com especial ênfase para sulfato, cerca de 10 vezes maior do que nos veículos Euro V. Corroborando com a análise de enxofre realizada por fluorescência de raios X, as concentrações de sulfato não foram significativamente diferentes para Euro V-SCR ou Euro V - EGR, e apresentaram índices menores no experimento com caminhão Euro V - EGR utilizando combustível S10-2 (Euro V-EGR 2).





**Figura 32:** Concentrações das espécies aniônicas solúveis.

**Tabela 14:** Concentrações das espécies aniônicas solúveis, em µg/m<sup>3</sup>

	Euro 3	Euro 5 - SCR	Euro 5 - EGR	Euro 5 - EGR 2
<b>Fluoreto</b>	6,823	1,413	0,430	1,573
<b>Cloreto</b>	4,274	5,070	2,709	0,773
<b>Nitrito</b>	2,492	0,197	0,227	0,276
<b>Brometo</b>	ND	ND	ND	ND
<b>Nitrato</b>	13,173	0,135	0,921	1,459
<b>Sulfato</b>	81,483	6,578	5,961	1,307
<b>Fosfato</b>	14,888	16,724	7,897	2,775

Na análise dos cátions, através da cromatografia de íons, assim como na análise de ânions, destaca-se o aumento das concentrações obtidas referente ao caminhão Euro III, não havendo diferença significativa entre os modelos Euro V.

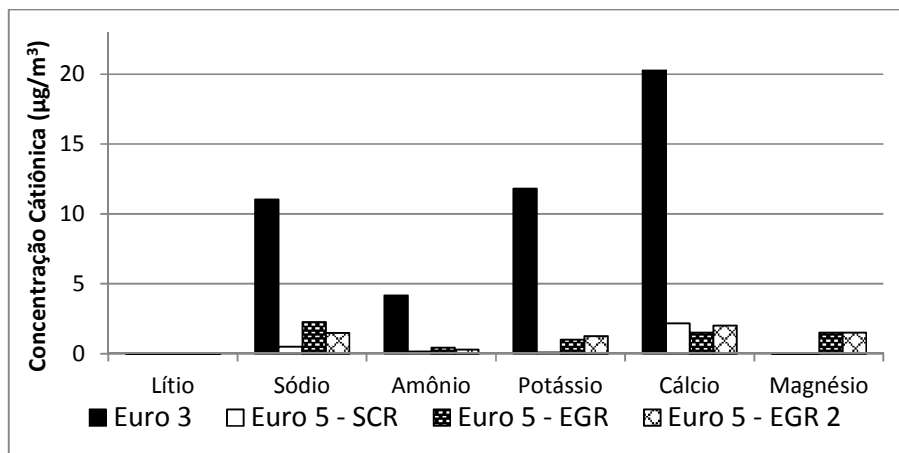


Figura 33: Concentrações das espécies catiônicas solúveis.

Tabela 15: Concentrações das espécies catiônicas solúveis, em  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

	Euro 3	Euro 5 - SCR	Euro 5 - EGR	Euro 5 - EGR 2
<b>Lítio</b>	ND	ND	ND	ND
<b>Sódio</b>	11,046	0,488	2,261	1,483
<b>Amônio</b>	4,160	0,145	0,415	0,302
<b>Potássio</b>	11,813	0,074	0,995	1,260
<b>Cálcio</b>	20,270	2,168	1,501	2,010
<b>Magnésio</b>	ND	ND	1,497	1,507

Observa-se que as concentrações iônicas geradas pelos veículos Euro V foram muito menores quando comparadas as emitidas pelo veículo Euro III, tal diminuição é importante para a melhoria da qualidade do ar, pois tais compostos têm efeitos danosos à saúde humana. O elemento flúor, por exemplo, encontrando nas amostras na forma iônica de fluoreto, é bastante nocivo quando inalado, provocando falhas no sistema respiratório, além de estar associado a problemas neurológicos, metabólicos, renais endócrinos e do fígado, e em casos crônicos a alteração da colocação dental (fluorose) e alterações ósseas (osteofluorose), podendo em casos extremos levar a morte (Ando *et al.*, 2001; Mahvi *et al.*, 2012; Ayoob, Gupta, 2006; Wambu *et al.*, 2013).

No que se refere à emissão de  $\text{NO}_x$  e enxofre na atmosfera, uma das principais consequências ao homem e ao meio ambiente é o fato de que estes compostos participam das reações de produção de ácido nítrico e sulfúrico contribuindo para a redução do pH das nuvens e a consequente chuva ácida (MARTINS *et al.*, 2003).

Elevadas concentrações de compostos iônicos de nitrogênio inorgânico derivados de atividades humanas (sendo os mais comuns, o cátion amônio e os

ânions nitrito e nitrato, respectivamente  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$  e  $\text{NO}_3^-$ ) estimulam o desenvolvimento e manutenção da proliferação de produtores primários (fitoplâncton, algas bentônicas, macrófitas), contribuindo para o fenômeno da eutrofização dos ecossistemas aquáticos. Além disso, estudos indicam que cálcio, magnésio e potássio encontrados no material particulado são provenientes dos lubrificantes, nas formas de fosfatos e sulfatos. (CAMARGO *et al.*, 2006; LIATI *et al.*, 2013).

## 6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

### *Estudos em bancada:*

Os resultados obtidos através das análises dos gases mostraram que o sistema de pós-tratamento SCR teve importante efeito sobre as emissões de  $\text{NO}_x$  tanto para diesel B-5 quanto para o B-20, sendo que em ambos os casos houve uma eficiência de cerca de 85%. Especificamente o uso de B-20 resultou em uma emissão 17% maior para este composto, já a geração de material particulado foi reduzida. Apesar disso, as emissões permaneceram dentro dos limites estabelecidos pela legislação.

No experimento realizado para comparar as emissões em marcha lenta e no ciclo ETC, foi possível observar que a operação em marcha lenta gera uma quantidade de material particulado que corresponde a cerca de um décimo da gerada pelo motor quando submetido ao ciclo completo. Contudo, os valores de concentração de gases como o CO, HC e  $\text{NO}_x$  foram equivalentes ou superiores quando o motor é mantido em marcha lenta, tanto abastecido com B-5 ou B-20.

A abordagem comparativa das emissões de B-5 e B-20 em marcha lenta mostrou que uma porção maior de biodiesel resultou em uma redução da geração de CO,  $\text{NO}_x$ , HC e material particulado.

As análises da geração de carbono negro mostraram que o SCR diminuiu as emissões deste material tanto com a utilização de B-5 como de B-20. Ainda, apesar de ter sido observada uma concentração numericamente menor de carbono negro gerado pelo B-20, os testes estatísticos realizados não indicam que tal redução seja significativa.

Observa-se a importância dos resultados de marcha lenta ao verificar-se o tamanho da frota de veículos diesel e o tempo que permanecem em marcha lenta. Em uma análise investigativa nos ônibus do transporte público de Curitiba, que consiste em 1945 ônibus na frota operante, foi possível observar que os veículos que trafegam pelas canaletas exclusivas permanecem pouco mais de 20% do tempo em marcha lenta, com parada de 35 segundos em média. Já os ônibus que circulam em meio ao trânsito permanecem cerca de 15% nesta condição, com paradas que variaram de poucos segundos a minutos.

### *Veículos Comerciais:*

O modelo Euro III destacou-se pela grande quantidade de sulfato, nitrito, nitrato e amônio contidas no material particulado, sendo estas muito superiores às encontradas nos testes provenientes de veículos Euro V. Contudo, a fração de material com capacidade de penetrar até os alvéolos pulmonares e causar danos a saúde humana, permaneceu acima de 70% em todos os casos estudados. Assim, nota-se que não houve melhoria significativa do modelo Euro III para o Euro V em relação a este parâmetro.

Por outro lado, as análises do material particulado mostraram uma evolução expressiva no que se refere à redução das emissões entre as normas, sendo que o veículo Euro V gerou uma quantidade 20 vezes menor de material particulado total e 10 vezes menos carbono negro.

Em relação às análises comparativas entre os sistemas de pós-tratamento, observou-se que nos veículos equipados com SCR houve menor geração de material particulado e carbono negro. No entanto, nos testes da composição elementar e iônica do material não foi possível observar diferenças significativas entre os sistemas avaliados.

Nos testes realizados a fim de identificar se a origem do diesel tem influência sobre as emissões, verificou-se que há uma diferença significativa entre os combustíveis, observada pelas análises de carbono negro e gravimetria. Foram notadas, também, variações em relação à composição elementar e iônica, sendo que houve maior concentração de enxofre e de sulfato nas amostras do diesel S10(1).

De uma maneira geral, os resultados indicam que a combinação do diesel B-20 com o sistema de pós-tratamento SCR resulta na menor quantidade de emissões. Além disso, de acordo com os resultados, as emissões em marcha lenta são representativas, principalmente a respeito da geração de gases.

Em relação aos testes realizados entre veículos SCR e EGR, pode-se afirmar que, devido às configurações do motor, o sistema SCR mostrou-se menos poluente em condições de marcha lenta.

## 7. REFERÊNCIAS

AEA - Agência europeia do ambiente - O ar que respiramos: Melhorar a qualidade do ar na Europa. Luxemburgo: Serviço das Publicações da União Europeia, 2013. 68 p. ISBN 978-92-9213-378-8.

AGARWAL, D; SINGH, SK; AGARWAL, AK. Effect of Exhaust Gas Recirculation (EGR) on performance, emissions, deposits and durability of a constant speed compression ignition engine. Applied Energy, v. 88, n. 8, p. 2900-2907, 2011.

AKE, TR.; ERICKSON, CA.; HUTCHESON, LK. Increasing SCR NO<sub>x</sub> Removal From 85 to 93% at the Duke Power Cliffside Steam Station. ASME 2005 Power Conference. American Society of Mechanical Engineers, p. 683-686, 2005.

ALBERTI, SM. Petrobras. Curso de Formação de Operadores de Refinaria: Curitiba: REPAR, REGAP, REPLAN, REFAP, RPCB, SIX, REVAP, 2002.

ALVARES JUNIOR, Olimpio de Melo. Mitigação das emissões no Setor dos Transportes: como avançam as medidas para o cumprimento das metas legais?. 2014. Disponível em: <<http://antp.org.br/website/noticias/ponto-de-vista/>>. Acesso em: 24 abr. 2014.

ALLEN, C; TOULSON, E; TEPE, D; SCHOCK, H; MILLER, D; LEE, T. Characterization of the effect of fatty ester composition on the ignition behavior of biodiesel fuel sprays. Fuel, v. 111, p. 659-669, 2013.

ANDO, M; TADANO, M; YAMAMOTO, S; TAMURA, K; ASANUMA, S; WATANABE, T; et al. Health effects of fluoride pollution caused by coal burning. Science of the total environment, v. 271, n. 1, p. 107-116, 2001.

ANFAVEA. Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores. Relatório Técnico. Disponível em: <<http://www.anfavea.com.br/>>. Acesso em: 23 set. 2014.

ANGLO BELGIAN CORPORATION (Belgica). Rudolf Diesel. Disponível em: <<http://www.acbdiesel.be/>>. Acesso em: 03 maio 2014.

ANP. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/>>. Acesso em: 15 nov. 2014.

ASTM Internacional, West Conshohocken, PA, DOI: 10.1520/D6751-15. Disponível em: <<http://www.astm.org>> Acesso em 13 set. 2014.

ARRÈGLE, J; TORMOS, B; LÓPEZ, J; GARCÍA, A. Analysis of the Potential of Biodiesel as an alternative Fuel for Current and Future HSDI Engines. SAE Technical Paper, 2009.

AYOUB, S; GUPTA, AK. Fluoride in drinking water: a review on the status and stress effects. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 36, n. 6, p. 433-487, 2006.

BARBOSA, CGG. Monitoramento de Material Particulado Fino na Cidade de Manaus para Avaliação de Potenciais Riscos a Saúde da População e Caracterização de Material Particulado em Ambiente de Floresta (Atto - Amazonian Tall Tower Observatory) – Amazonas, Brasil. 2014. 105 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Ambiental, Ciência e Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

BASSO, RC; MEIRELLES, AJA; BATISTA, EAC. Densities and Viscosities of Fatty Acid Ethyl Esters and Biodiesels Produced by Ethanolysis from Palm, Canola, and Soybean Oils: Experimental Data and Calculation Methodologies. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 52, n. 8, p. 2985-2994, 2013.

BIODIESEL BR. Motor diesel. Disponível em: < <http://www.biodieselbr.com/>>. Acesso em: 05 maio 2014.

BRASIL, Lei nº 11.097. De 13 de janeiro de 2005. Diário Oficial da União, Poder Executivo, Brasília, DF.

BRASIL. Lei nº 13.033 de 24 de setembro de 2005. Diário Oficial da União, Poder Executivo, Brasília, DF.

BRODRICK, CJ; DWYER, HA; FARSHCHI, M; HARRIS, DB; KING, FG JR. Effects of engine speed and accessory load on idling emissions from heavy-duty diesel truck engines. *Journal of the Air & Waste Management Association*, v. 52, n. 9, p. 1026-1031, 2002.

CAMARGO, JA; ALONSO, A. Ecological and toxicological effects of inorganic nitrogen pollution in aquatic ecosystems: a global assessment. *Environment international*, v. 32, n. 6, p. 831-849, 2006.

BACHA, J; FREEL, J; GIBBS, A; GIBBS, L; HEMIGHAUS, G. et al. Technical Review: Diesel Fuels. San Francisco: Chevron USA Inc, 2007. 70 p.

CEE - Conselho Econômico Europeu. Diretiva nº 220/70, de 20 de março de 1970.

CEE - Conselho Econômico Europeu. Diretiva nº 102/77, de 30 de novembro de 1976.

CEE - Conselho Econômico Europeu. Diretiva nº 30/03, de 17 de maio de 2003.

CEE - Conselho Econômico Europeu. Diretiva nº 436/88, de 16 de junho de 1988.

CEE - Conselho Econômico Europeu. Diretiva nº 441/91, de 30 de outubro de 1991.

CEE - Conselho Econômico Europeu. Diretiva nº 462/81, de 11 de junho de 1981.

CEE - Conselho Econômico Europeu. Diretiva nº 96/99, de 13 de dezembro de 1999.

CHIN, J; BATTERMAN, AS; NORTHON, WF; BOHAC, SV; ASSANIS, DN. Gaseous and Particulate Emissions from Diesel Engines at Idle and under Load: Comparison of Biodiesel Blend and Ultralow Sulfur Diesel Fuels. *Energy & Fuels*, v. 26, n. 11, p. 6737-6748, 2012.

CHOI, SH; OH, YT; AZJARGAL, J. Lard Biodiesel Engine Performance and Emissions Characteristics with EGR Method. *International Journal*, v. 3, n. 2, p. 397-409, 2012.

COBB, D; GLATCH, L; RUUD, J; SNYDE, S. Application of selective catalytic reduction (SCR) technology for NO<sub>x</sub> reduction from refinery combustion sources. *Environmental progress*, v. 10, n. 1, p. 49-59, 1991.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 03 de 28 de julho de 1990.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 18 de 17 de junho de 1986.



D'AMBROSIO, S., FERRARI, A., SPESSA, E., MAGRO, L. et al. Impact on Performance, Emissions and Thermal Behavior of a New Integrated Exhaust Manifold Cylinder Head Euro 6 Diesel Engine. *SAE Int. J. Engines*, v. 6, n.3, p. 1814-1833, 2013.

DUNN, R.O. Effects of minor constituents on cold flow properties and performance of biodiesel. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 35, n. 6, p. 481-489, 2009.

FERNANDO, S; HALL, C; JHA, S. NO x reduction from biodiesel fuels. *Energy & Fuels*, v. 20, n. 1, p. 376-382, 2006.

FONSECA, N; VALDÉS, M. Influence of the stop/start system on CO 2 emissions of a diesel vehicle in urban traffic. *Transportation Research Part D: Transport and Environment*, v. 16, n. 2, p. 194-200, 2011.

FUKUDA, H; KONDO, A; NODA, H. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. *Journal of bioscience and bioengineering*, v. 92, n. 5, p. 405-416, 2001.

GANGWAR, JN; GUPTA, T; AGARWAL, AK. Composition and comparative toxicity of particulate matter emitted from a diesel and biodiesel fuelled CRDI engine. *Atmospheric Environment*, v. 46, p. 472-481, 2012.

GILL, SS; TURNER, D; TSOLAKIS, A. Controlling soot formation with filtered EGR for diesel and biodiesel fuelled engines. *Environmental science & technology*, v. 46, n. 7, p. 4215-4222, 2012.

GILL, SS; CHATHA, GS; TSOLAKIS, A. Analysis of reformed EGR on the performance of a diesel particulate filter. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 36, n. 16, p. 10089-10099, 2011.

GUARIEIRO, LLN; VASCONCELLOS, PC; SOLCI, MC. Poluentes Atmosféricos Provenientes da Queima de Combustíveis Fósseis e Biocombustíveis: Uma Breve Revisão. *Revista Virtual de Química*, v. 3, n. 5, p. 434-445, 2011.

HAN, J; HAN, J; LI, P; KONG, S; BAI, Z; HAN, D; et al. Chemical Characterizations of PM10 Profiles for Major Emission Sources in Xining, Northwestern China. *Aerosol and Air Quality Research*, v. 14, n. 3, p. 1017-1027, 2014.

HADDAD PR. Ion chromatography principles and applications. Journal of Chromatography Library.1990.

HAZAR, H; AYDIN, H. Performance and emission evaluation of a CI engine fueled with preheated raw rapeseed oil (RRO)–diesel blends. Applied Energy, v. 87, n. 3, p. 786-790, 2010.

HENEIN, NA; TARAZA, D; CHALHOUB, N; LAI, MC; BRYZIK, W. (2000). Exploration of the contribution of the start/stop transients in HEV operation and emissions (No. 2000-01-3086). SAE Technical Paper.

IEA – International Energy Agency. Oil Market Report. Disponível em: <<http://omrpublic.iea.org>>. Acesso em: 12 julho de 2014. 2011

JACOBSON, MZ. A physically-based treatment of elemental carbon optics: Implications for global direct forcing of aerosols. Geophysical Research Letters, v. 27, n. 2, p. 217-220, 2000.

JIMÉNEZ-VÉLEZ, BD; GIODA, A; FUENTES-MATTEI, E. Organic and aqueous extracts from particulate matter (PM<sub>2.5</sub>) and their effects on the immunological response of BEAS cells. Metal Ions in Biology and Medicine, John Libbey Eurotext, Paris, p. 267-272, 2006.

KHAIR, MK; JÄÄSKELÄINEN, H. Exhaust gas recirculation. Disponível em: <[https://www.dieselnet.com/tech/engine\\_egr.php](https://www.dieselnet.com/tech/engine_egr.php)>. Acesso em: 12 julho de 2014.

KHAN, AB; CLARK, NN; THOMPSON, GJ; WAYNE, WS; GAUTAM, M; LYONS, DW. Idle emissions from heavy-duty diesel vehicles: Review and recent data. Journal of the Air & Waste Management Association, v. 56, n. 10, p. 1404-1419, 2006.

KOC, AB; ABDULLAH, M. Performance and NO<sub>x</sub> emissions of a diesel engine fueled with biodiesel-diesel-water nanoemulsions. Fuel Processing Technology, v. 109, p. 70-77, 2013.

LADOMMATOS, N; ABDELHALIM, S; ZHAO, H; HU, Z. The dilution, chemical, and thermal effects of exhaust gas recirculation on diesel engine emissions-part 1: Effect of reducing inlet charge oxygen. SAE Technical Paper, 1996.

LADOMMATOS, N; ABDELHALIM, SM; ZHAO, H; HU, Z. The effects on diesel combustion and emissions of reducing inlet charge mass due to thermal throttling with hot EGR. SAE Technical Paper, 1998.

LADOMMATOS, N; BALIAN, R; HORROCKS, R; COOPER, L. The effect of exhaust gas recirculation on soot formation in a high-speed direct-injection diesel engine. SAE Technical Paper, 1996.

LIATI, A; SCHREIBER, D; EGENSCHWILER, PD; DA SILVA, YAR. metal particle emissions in the exhaust stream of diesel engines: an electron microscope study. Environmental science & technology. 2013.

LILIK, GK; BOEHMAN, AL. Advanced Diesel Combustion of a High Cetane Number Fuel with Low Hydrocarbon and Carbon Monoxide Emissions. Energy & Fuels, v. 25, n.4, p. 1444–1456, 2011.

LIU, G; YANG, Z; CHEN, B; ULGIATI, S. Energy-based dynamic mechanisms of urban development, resource consumption and environmental impacts. Ecological Modelling, v. 271, p. 90-102, 2014.

LUCY, CA; HATSIS, P. Ion Chromatography in Chromatography. Journal of Chromatography Library 69A, 2004.

MAGEE SCIENTIFIC. Dual-Wavelength Optical Transmissometer Data Acquisition System Manual. 2007. Disponível em: <[www.mageescientific.com](http://www.mageescientific.com)>. Acesso em: 11 de set. de 2014.

MAHVI, AH; HEIBATI, B; MESDAGHINIA, A; YARI, AR. Fluoride adsorption by pumice from aqueous solutions. Journal of Chemistry, v. 9, n. 4, p. 1843-1853, 2012.

MAIBOOM, A; TAUZIA, X; HÉTET, JF. Influence of high rates of supplemental cooled EGR on NO<sub>x</sub> and PM emissions of an automotive HSDI diesel engine using an LP EGR loop. International Journal of Energy Research, v. 32, n. 15, p. 1383-1398, 2008.

MARTINS, CR; PEREIRA, PAP; LOPES, WA; ANDRADE, JB. Ciclos Globais de Carbono, Nitrogênio e Enxofre: a Importância na Química da Atmosfera. Química Nova. 2003.

MMA-BR. Ministério do Meio Ambiente do Brasil. Programa de Controle De Poluição do Ar por Veículos Automotores. Disponível em: <[http://www.mma.gov.br/estruturas/163/\\_arquivos/proconve\\_163.pdf](http://www.mma.gov.br/estruturas/163/_arquivos/proconve_163.pdf)>. Acesso em: 20 set. 2014. 2007

NAIKWADE, PV; BANSODE, RP; SANKPAL, ST. Biofuels: Potential, Current Issues and Future Trends. Journal of Today's biological Sciences: Research and Review, v. 1, n. 1, p. 186-198, 2013.

OH, J; LEE, K. Spray characteristics of a urea solution injector and optimal mixer location to improve droplet uniformity and NO<sub>x</sub> conversion efficiency for selective catalytic reduction. Fuel, v. 119, p. 90-97, 2014.

OMS - Organização Mundial de Saúde. < <http://www.who.int/>> Acesso em: 14 set. 2014.

OMS - Organização Mundial Da Saúde. **Review of evidence on health aspects of air pollution:** REVIHAAP Project. Copenhagen: Who Regional Office For Europe, 2013. 302 p.

OREŠČANIN, V; MIKELIĆ, IL; MIKELIĆ, L; LULIĆ, S. (2008), Applicability of MiniPal 4 compact EDXRF spectrometer for soil and sediment analysis. X-Ray Spectrom., 37: 508–511. doi: 10.1002/xrs.1079

PETROBRAS. Agente Redutor Líquido Automotivo. Disponível em: <<http://www.br.com.br/wps/portal/portalconteudo/produtos/automotivos/arla32>>. Acesso em: 06 junho 2014.

PETROBRAS, características do óleo diesel. Disponível em: <<http://www.br.com.br/>>. Acesso em: 11 set. 2014.

PETROBRAS, Hidro-tratamento de Instáveis do Diesel. Disponível em: <<http://desv.petrobras.com.br/>>. Acesso em: 26 set. 2014.

PNLT - Plano Nacional de Logística e Transportes - Relatório Executivo 2011: Projeto de Reavaliação de Estimativas e Metas, 2012.

REFAP. Disponível em <<http://www.refap.com.br/>> Acesso em: 03 set. 2014.

RAHMAN, SMA; MASJUKI, HH; KALAM, MA; ABEDIN, MJ; SANJID, A; SAJIAD, H. Impact of idling on fuel consumption and exhaust emissions and available idle-reduction technologies for diesel vehicles—A review. *Energy Conversion and Management*, v. 74, p. 171-182, 2013.

RAMANATHAN, V. Role of black carbon in global and regional climate changes. House Committee on Oversight and Government Reform. Washington DC, v. 17, 2007.

SAITOH, K; SERA, K; SHIRAI, T; SATO, T; ODAKA, M. Determination of elemental and ionic compositions for diesel exhaust particles by particle induced X-ray emission and ion chromatography analysis. *Analytical sciences*, v. 19, n. 4, p. 525-528, 2003.

SARVI, A; FOGELHOLM, C; ZEVENHOVEN, R. Emissions from large-scale medium-speed diesel engines: 2. Influence of fuel type and operating mode. *Fuel Processing Technology*, v. 89, n. 5, p. 520-527, 2008.

SILVA, TOB. Inventário da emissão do material particulado proveniente de diesel e biodiesel brasileiro: Estudo em um banco de provas de motores. 2014. 86 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Ambiental, PPGEA, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

THOMAS, JE; Organizador. (2001) – “Fundamentos da Engenharia de Petróleo” Rio de Janeiro: Interciência: PETROBRAS.

VARATHARAJAN, K; CHERALATHAN, M. Influence of fuel properties and composition on NO<sub>x</sub> emissions from biodiesel powered diesel engines: A review. *Renewable and sustainable energy reviews*, v. 16, n. 6, p. 3702-3710, 2012.

VLACHOKOSTAS, CH; BANIAS, G; ATHANASIADIS, A; ACHILAS, CH; AKYLAS, V; MOUSSIOPOULOS, N. Cense: A tool to assess combined exposure to environmental health stressors in urban areas. *Environment international*, v. 63, p. 1-10, 2014.

US-EPA. United States Environmental Protection Agency. Procedure for the analysis of particulate anions and cations in motor vehicle exhaust by ion chromatography: Standard Operating Procedure No. MLD 142 Revision 2.0. El Monte, 2011.

US-EPA. United States Environmental Protection Agency. Health assessment document for diesel engine exhaust. National Center for Environmental Assessment, office of Transportation and Air Quality; 2002.

WAMBU, EW; ONINDO, CO; AMBUSSO, W; MUTHAKIA, G. Removal of fluoride from aqueous solutions by adsorption using a siliceous mineral of a Kenyan origin. *CLEAN-Soil, Air, Water*, v. 41, n. 4, p. 340-348, 2013.

XUE, J; GRIFT, TE; HANSEN, AC. Effect of biodiesel on engine performances and emissions. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 15, n. 2, p. 1098-1116, 2011.

GUANG, TX, HAI-LANG, S; TAO, Q; ZHI-QIANG, F; WEN-HUI, Y. The Impact of Common Rail System's Control Parameters on the Performance of High-power Diesel. *Energy Procedia*, v. 16, p. 2067-2072, 2012.

YANOWITZ, J; MCCORMICK, RL.; GRABOSKI, MS. In-use emissions from heavy-duty diesel vehicles. *Environmental Science & Technology*, v. 34, n. 5, p. 729-740, 2000.

YU, L; GE, Y; TAN, J; HE, C; WANG, X; LIU, H. et al. Experimental investigation of the impact of biodiesel on the combustion and emission characteristics of a heavy duty diesel engine at various altitudes. *Fuel*, v. 115, p. 220-226, 2014.

ZHOU, L; BOOT, MD; JOHANSSON, BH; REJINDERS, JJE. Performance of lignin derived aromatic oxygenates in a heavy-duty diesel engine. *Fuel*, v. 115, p. 469-478, 2014.