



AVALIAÇÃO DAS EMISSÕES DE CO, NO, NO_x e SO₂ PROVENIENTES DA COMBUSTÃO, EM MOTOR MONOCILÍNDRICO, DE MISTURAS DE DIESEL E BIODIESEL DE ÓLEO DE FRITURA

Gilson Rodrigo de Miranda¹

Henrique de Melo Lisboa²

Henry França Meier³

Magnun Maciel Vieira⁴

Eduardo Morel Hartmann⁵

RESUMO

O trabalho tem por finalidade determinar a concentração dos gases CO, NO, NO_x e SO₂ provenientes da combustão de óleo diesel puro (B0), biodiesel de resíduos de óleo de fritura (B100) e suas misturas (B2, B5, B10 e B50). Para tanto, foi utilizado um motor agrícola monocilíndrico, ciclo diesel, quatro tempos e nove cavalos vapor (cv) de potência máxima, a 2000 rpm (marca Tobata, modelo TR 9). A alimentação do motor foi realizada com diferentes misturas de diesel e biodiesel (B0, B2, B5, B10, B50 e B100). As análises foram realizadas diretamente do sistema de exaustão do motor, sem filtro catalisador, com dois analisadores de gases de combustão. O tempo total de análise para cada mistura foi de 15 minutos, com intervalos de 3 minutos entre cada leitura. Os resultados demonstram uma diminuição na concentração de CO e SO₂ e aumento de NO e NO_x devido à adição de biodiesel ao diesel.

Palavras-chave: gases de combustão, diesel, biodiesel, poluição atmosférica

ABSTRACT

Assessment of CO, NO, NO_x AND SO₂ emissions from the combustion in single cylinder engine of diesel and biodiesel oil frying mixtures. The aim of the study was to determine the concentration of the gases CO, NO, NO_x and SO₂ from combustion of pure diesel oil (B0), biodiesel from waste frying oil (B100) and their blends (B2, B5, B10 and B50). For this, a single cylinder agricultural engine, diesel cycle, four times, and 9 horsepower (hp) of power at maximum 2000 rpm (Tobata manufacturing, TR 9

¹ Agência Nacional de Petróleo, ANP.

² Coord. do Laboratório de Controle da Qualidade do Ar – LCQAr, Curso de Engenharia Sanitária e Ambiental - ENS, Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC. E-mail para correspondência: h.lisboa@ufsc.br

³ Prof. do Depto. de Engenharia Química da Universidade Regional de Blumenau – FURB, SC.

⁴ Pesquisador do Lab. de Controle da Qualidade do Ar – LCQAr, ENS, UFSC.

⁵ Pesquisador do Lab. de Combustão e Engenharia de Sistemas Térmicos - LabCET, Depto. Engenharia Mecânica da UFSC.

model) was utilized. The motor feeding was performed with different blends of diesel and biodiesel (B0, B2, B5, B10, B50 and B100). Analyses were performed directly from the exhaust system (without catalytic filter) engine with two exhaust gas analyzers. Fifteen minutes analyses were carried out for each mixture, with 3 minutes intervals between readings. The results show a decrease in the concentration of CO and SO₂ and increase of NO and NO_x due to the addition of biodiesel to diesel fuel.

Keywords: combustion gases, diesel, biodiesel, atmospheric pollution

INTRODUÇÃO

Motores diesel são largamente utilizados no mar e em terra em veículos de transporte devido ao seu excelente desempenho, simples manutenção, baixo custo do óleo diesel, economia de consumo, resistência à quebra, alta taxa de compressão, alta relação entre potência e peso, alta densidade do combustível, alta eficiência térmica e durabilidade. Os motores diesel são os mais eficientes motores de combustão da história da humanidade. Entretanto, são considerados a maior fonte de poluição em portos e áreas urbanas por causa das emissões atmosféricas, entre elas a fumaça preta, óxidos de nitrogênio (NO_x), material particulado (MP), óxidos de enxofre (SO_x) e compostos orgânicos voláteis (COV). Além disso, o odor desagradável e o barulho desses motores podem prejudicar a saúde humana e o meio ambiente, contribuir para a destruição da camada de ozônio, para o aumento do efeito estufa e para a produção de chuvas ácidas. Devido ao fato dos motores diesel serem os equipamentos mais comuns para a produção de energia em navios, a poluição causada por eles não pode ser negligenciada (Chen *et al.*, 2008).

Existe uma grande urgência em encontrar alternativas para aumentar a economia de motores dos veículos e atender aos padrões, cada vez mais rígidos, de emissão. Os motores diesel têm uma grande vantagem com relação ao consumo de combustível, baixa emissão de hidrocarbonetos e CO. Entretanto, motores diesel emitem elevada quantidade de MP e NO_x, os quais são difíceis de serem reduzidos simultaneamente. Os métodos empregados para redução de MP e NO_x incluem alta pressão de injeção, turbo-compressão, tratamento após a exaustão, etc. Nesse contexto, a adição de compostos oxigenados como aditivos ao combustível tem se mostrado uma solução interessante para a redução desses poluentes.

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

Uma explicação para o fato é que o aumento da concentração de oxigênio diminui a emissão de material particulado, especialmente em alta carga. Nessa condição de operação, uma grande quantidade de combustível é injetada na câmara de combustão e uma mistura rica é formada no núcleo do *spray* de

injeção. Combustíveis com grande quantidade de oxigênio podem introduzir mais oxigênio como um oxidante na região rica de combustível da câmara de combustão (Yao *et al.*, 2010), o que leva a pensar no emprego de biodiesel como uma alternativa ao diesel.

Biodiesel é produzido a partir da transesterificação dos óleos vegetais ou óleos animais com álcoois, usando catálise ácida ou básica, produzindo glicerol puro como subproduto. O método para realizar a transesterificação de óleos vegetais com álcool é, tradicionalmente, preferido para a produção de biodiesel. Genericamente, existem dois métodos de reação de transesterificação (heterogênea e homogênea). O método homogêneo tem uma longa história de desenvolvimento e, atualmente, o biodiesel assim produzido é vendido em vários países. Os óleos que, frequentemente, são utilizados para produção do biodiesel são provenientes da soja, mamona, dendê, girassol e palma (Peng *et al.*, 2006).

Neste trabalho, biodiesel proveniente de resíduos de óleo de fritura foi adicionado ao óleo diesel em diversas proporções (2, 5, 10 e 50 %, v/v) visando à diminuição da poluição atmosférica. Para tanto, foram avaliadas as emissões dos poluentes regulamentados CO, NO, NO_x e SO₂.

MATERIAL E MÉTODOS

Produção do Biodiesel

A reação de transesterificação, para a produção de biodiesel, pode ser realizada por rota homogênea, heterogênea, enzimática e térmica. Utilizou-se, nesse experimento, a rota homogênea, tendo como matéria prima os resíduos gordurosos fornecidos por uma empresa de coleta e transporte de resíduos domésticos. Devido ao elevado índice de acidez e à presença de umidade nesses resíduos, houve a necessidade de efetuar uma secagem inicial para retirar a umidade, determinar o índice de acidez e definir as etapas de reação.

A lavagem do biodiesel foi realizada com uma solução aquosa de ácido clorídrico (1% m/m) a 60°C numa proporção água/biodiesel de 20% m/m, durante um período de 10 min sob agitação. A finalidade desta etapa é a redução de material graxo não reagido na forma de material saponificado, que é retirado do biodiesel por decantação simples. Após a etapa de lavagem procedeu-se à secagem do biodiesel por evaporação simples a 120°C, no próprio reator, para eliminação de água residual e minimização de reações secundárias de hidrólise do biodiesel. Na catálise homogênea utilizou-se álcool etílico anidro 99,5%, catalisador hidróxido de sódio a 1,0 % e resíduo gorduroso. A reação ocorreu em um reator batelada IKA LR-2 ST, com capacidade de 2L, na escala de bancada, e em um reator batelada multipropósito, com capacidade de 20L, em escala piloto, conforme apresentado na figura 1.

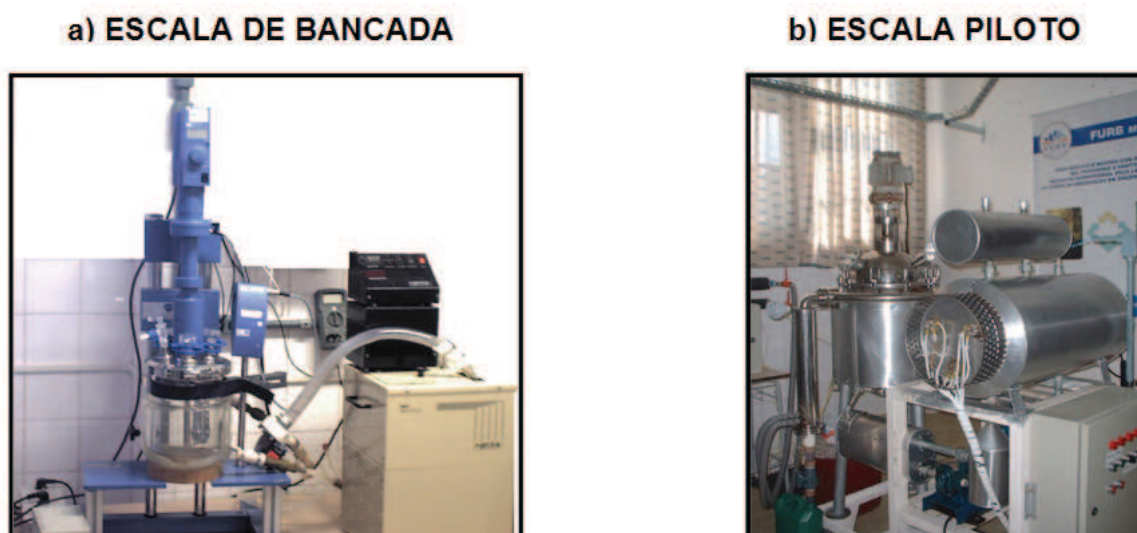


Figura 1. Unidades Experimentais: a) bancada, b) piloto.

As condições operacionais da reação de transesterificação foram determinadas por experimentos exploratórios e por planejamento experimental em conformidade com trabalhos anteriores (Wust, 2004; Barros *et al.*, 2011), de forma a produzir biodiesel com qualidade para atender os parâmetros da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), em conformidade com o Regulamento Técnico ANP nº 4/2012. A relação de resíduo gorduroso e óleo foi de 1:6 molar, com um tempo de reação de uma hora (1h). Após esse tempo, foi realizada a destilação do excesso de álcool, a lavagem e a secagem do biodiesel.

Os experimentos realizados na escala de bancada serviram para obtenção de dados, possibilitando a mudança para a escala piloto. Realizaram-se vários experimentos para a determinação das seguintes variáveis: percentual de catalisador, umidade, índice de acidez, temperatura, tempo de reação, agitação e álcool em excesso.

Óleo Diesel e Formulações com Biodiesel

Uma amostra de óleo diesel, sem biodiesel, de 45L foi doada pela Petrobrás Distribuidora S.A. Essa quantidade foi transportada para o Laboratório de Combustão e Engenharia de Sistemas Térmicos (Lab-CET) da UFSC, onde foram realizados os testes de combustão. Neste mesmo laboratório foram feitas as misturas de biodiesel e óleo diesel. Essas misturas foram preparadas com o auxílio de provetas e pipetas volumétricas. Todas as proporções de biodiesel e óleo diesel foram nomeadas, seguindo nomenclatura apropriada, para identificar a proporção do biodiesel na mistura. Neste trabalho, B2, B5, B10 e B50 representam, respectivamente, as misturas de combustíveis com uma proporção volumétrica de 2%, 5%, 10% e 50% de biodiesel no óleo diesel.

Análise de Gases Inorgânicos

Neste trabalho foram utilizados dois analisadores *on-line* de gases de combustão. Esses equipamen-

tos foram calibrados pelos seus respectivos fornecedores e equilibrados antes de cada coleta, para verificar se as medidas de oxigênio condiziam com a composição química média da atmosfera.

Para análises de CO, NO e NO_x, utilizou-se um analisador Tempest 100, da marca Telegan. Já para o SO₂ utilizou-se um analisador Quintox, modelo KM9106. A tabela 1 relaciona as especificações dos aparelhos utilizados no experimento.

Tabela 1. Especificações dos analisadores empregados.

Parâmetros medidos	Range	Resolução	Precisão	Analisador
Monóxido de carbono (CO)	0-1000 ppm	1 ppm	< 100 ppm ± 5 ppm	Tempest 100
Óxido de Nitrogênio (NO)	0-1000 ppm	1 ppm	< 100 ppm ± 5 ppm	Tempest 100
Óxido de Nitrogênio (NO _x)	0 – 200 ppm	1 ppm	< 100 ppm ± 5 ppm	Tempest 100
Dióxido de enxofre (SO ₂)	0-2000 ppm	1 ppm	< 100 ppm ± 5 ppm	Quintox da KM9106

Coleta dos Gases de Combustão

Os experimentos de combustão foram realizados no Laboratório de Combustão e Sistemas Térmicos da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). A fim de garantir a qualidade dos resultados, diversos reparos foram realizados no motor utilizado nos experimentos, como retífica do cabeçote, troca e brunimento do cilindro, e troca do pistão. Além disso, antes de abastecer o motor com qualquer mistura de combustível, a câmara de combustão e as demais partes que continham algum tipo de resíduo de ensaios anteriores foram limpas. A figura 2 ilustra os processos de retífica e limpeza das partes do motor, efetuados antes que os ensaios fossem realizados.

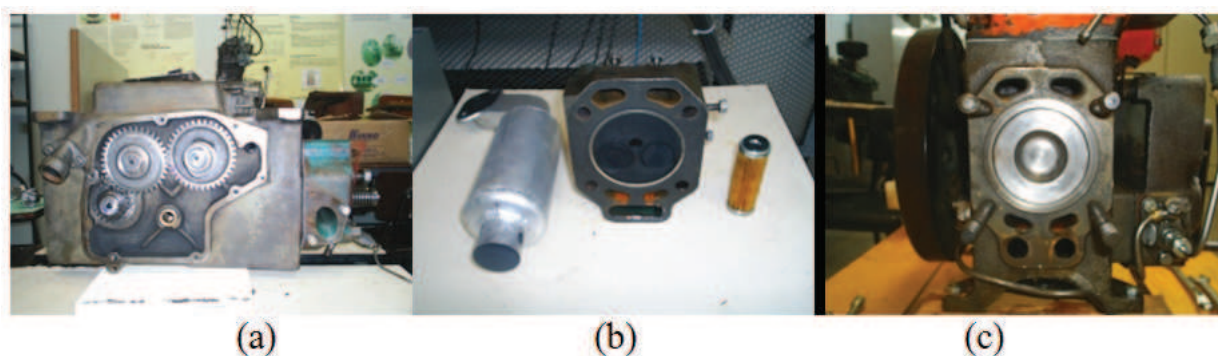


Figura 2. Reparos e limpezas realizados antes e entre os ensaios: (a) motor na retífica, (b) peças antes dos ensaios, (c) câmara de combustão limpa.

Durante a coleta dos gases de exaustão, dois analisadores foram colocados transversalmente ao fluxo de gases do escapamento, conforme recomendação dos fabricantes dos equipamentos. A figura 3 ilustra um esquema da análise com analisadores *on-line*.

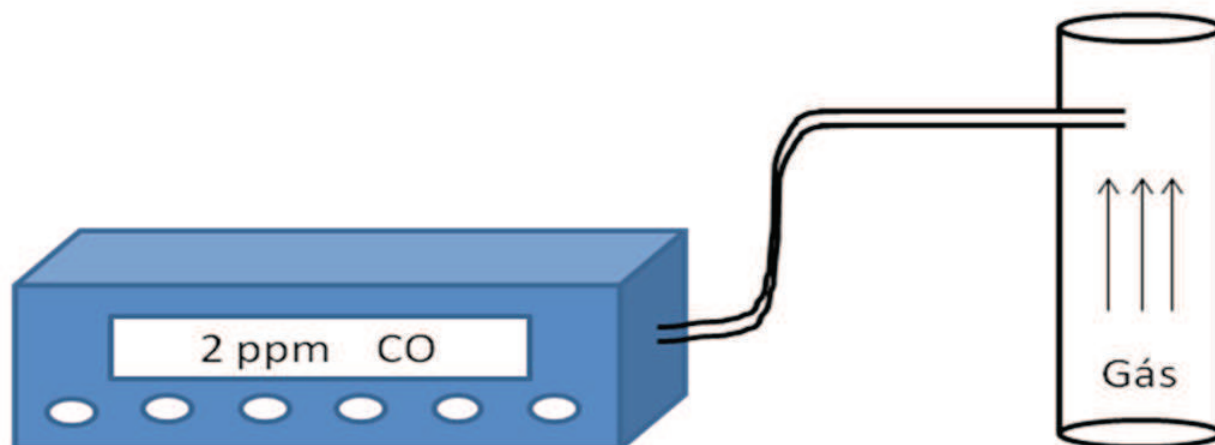


Figura 3. Esquema da análise dos gases no cano de exaustão do motor.

Todos os ensaios iniciaram-se com o emprego de óleo diesel puro (B0), para evitar a geração de resíduos da combustão de biodiesel na câmara de combustão e, com isso, reduzir interferências na fidelidade das emissões. Os testes, portanto, começaram com o emprego de B0 (diesel puro), passando pelas misturas B2, B5, B10 e B50, até chegar a B100 (biodiesel puro de resíduos de óleo de fritura). Os ensaios foram realizados adotando-se como carga de referência, aproximadamente, 60% do débito máximo da bomba injetora, o que representa a grande maioria da carga de trabalho do motor estudado (um microtrator) em condições normais de utilização. O ponto de injeção foi regulado em $25^\circ \pm 5^\circ$, antes do ponto morto superior. A pressão de injeção foi de $125 \pm 5 \text{ kgf/cm}^2$ e a rotação em 1.000 rpm.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os compostos inorgânicos (CO , NO , NO_x e SO_2) determinados na exaustão da combustão de diferentes combustíveis (B0, B2, B5, B10, B50 e B100) estão apresentados na tabela 2, que relaciona os valores de proporção para esses compostos, encontrados na emissão da exaustão do motor.

Tabela 2. Média ($n=5$)¹ e desvio padrão (95% de confiança) dos teores de CO , NO , NO_x e SO_2 verificados na combustão de misturas de óleo diesel e biodiesel.

Combustível	Emissão, PPM			
	CO	NO	NO _x	SO ₂
B0	1800,4 ± 140,4	10,8 ± 1,6	11,6 ± 1,9	259,0 ± 12,6
B2	1809,4 ± 101,7	11,8 ± 1,8	12,8 ± 1,8	237,4 ± 10,7
B5	1814,2 ± 110,1	14,9 ± 0,4	16,1 ± 0,6	207,0 ± 8,7
B10	1783,2 ± 130,8	16,2 ± 1,6	17,2 ± 1,6	122,0 ± 9,2
B50	1361,9 ± 152,1	17,2 ± 1,5	18,8 ± 1,9	106,8 ± 9,4
B100	1141,3 ± 54,9	19,4 ± 0,5	20,4 ± 0,5	77,6 ± 22,0

¹n = número de replicatas.

A figura 4 mostra, de forma esquemática, os resultados dos teores (em ppm) de CO, NO, NO_x e SO₂ na combustão dos diferentes combustíveis desta pesquisa.

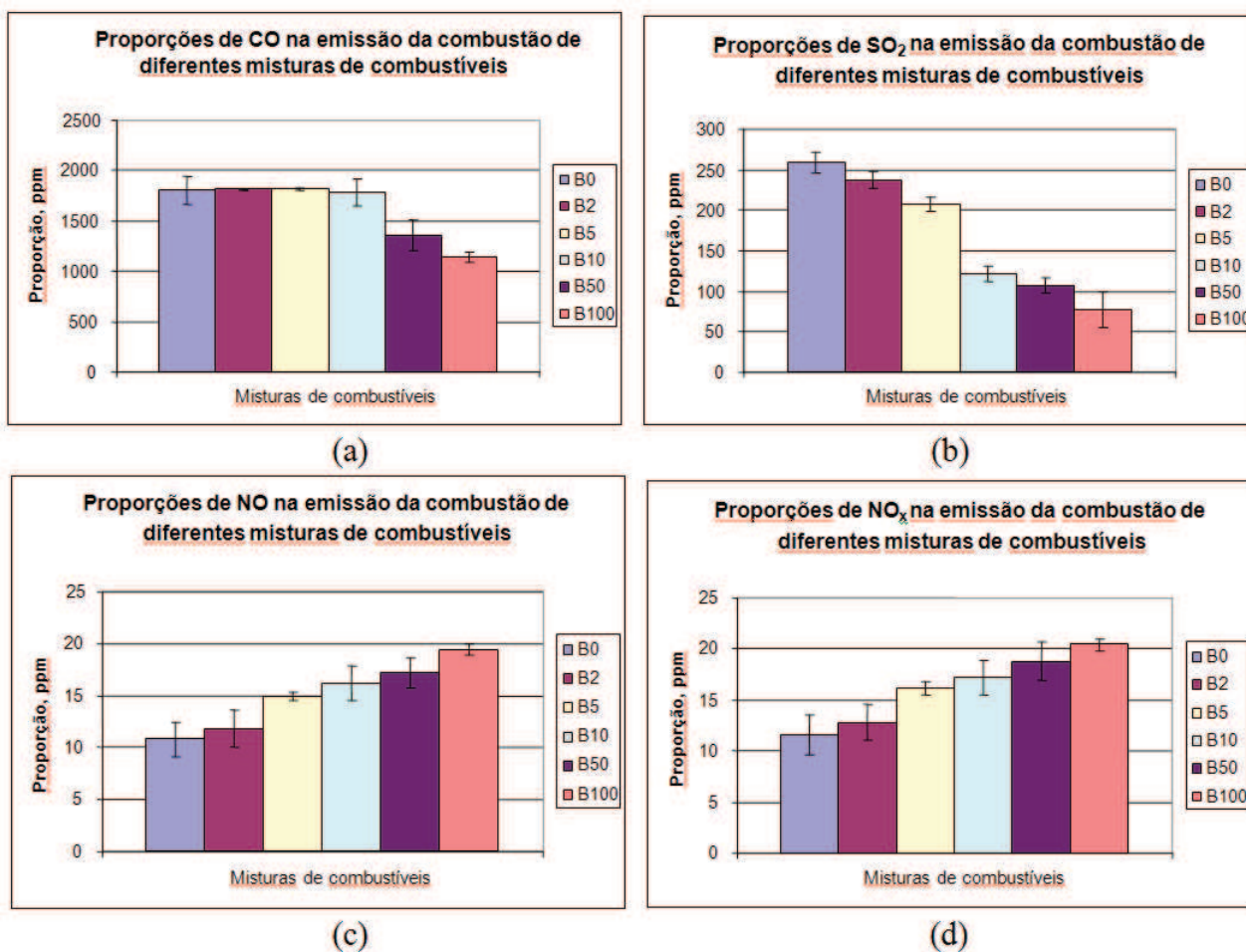


Figura 4. Média (n=5) e desvio padrão (95% de confiança) dos teores de (a) CO, (b) SO₂, (c) NO, (d) NO_x, verificados na combustão de misturas de óleo diesel e biodiesel.

Monóxido de Carbono (CO)

Os resultados da quantificação de monóxido de carbono (CO) obtidos neste estudo mostraram-se em concordância com trabalhos da literatura, como o de Usta *et al.* (2005) e Tashtoush *et al.* (2003), que realizaram testes em bancada dinamométrica com condições similares às empregadas nesta investigação. Em rotações próximas a 1000 rpm e alimentação de oxigênio próxima àquela empregada nos testes deste trabalho (18%), a faixa de proporção de CO na exaustão encontrada por esses autores é similar àquela aqui determinada.

Um comportamento similar ao observado em diversos estudos (Dourado *et al.*, 2003; Tashtoush *et al.*, 2003; Turrio-Baldassari *et al.*, 2004; Usta *et al.*, 2005; Turrio-Baldassari *et al.*, 2006; Canakci, 2007) foi encontrado para o CO neste trabalho. Sua proporção na emissão reduziu em cerca de 35 %, em relação ao óleo diesel, quando se alimentou o motor com biodiesel puro (B100). A figura 5 mostra um comparativo das emissões de CO na combustão de B2, B5, B10, B50 e B100 em relação às encontradas para o óleo diesel (B0). Percebe-se que variações significativas na proporção de CO foram encontradas para misturas

contendo maior quantidade de biodiesel (B50 e B100).

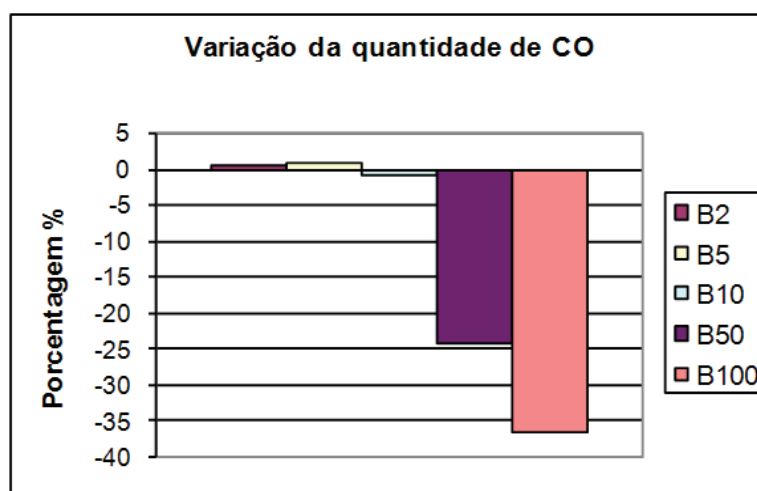


Figura 5. Variação da quantidade de CO, em relação ao B0, amostrado da combustão de misturas de óleo diesel e biodiesel.

Monóxido e Óxido de Nitrogênio (NO e NO_x)

Os resultados de NO e NO_x (NO + NO₂) obtidos neste estudo estão de acordo com o estudo de Dourado *et al.* (2003), que também utilizou biodiesel de óleo de fritura. Foi observado um aumento de aproximadamente 80% na emissão de NO e 75% na emissão de NO_x em relação ao B0 (Figura 6).

Duas interpretações divergem quanto à explicação do comportamento das emissões de NO_x (Usta *et al.*, 2005). Alguns trabalhos, como o de Lin e Huang apud Usta *et al.* (2005), relatam a redução na emissão de NO_x para motores alimentados com biodiesel. O aumento de oxigênio na mistura encurta o atraso de ignição e, dessa forma, reduz a quantidade de combustível pré-misturado e a temperatura máxima de combustão. Reduzir a temperatura máxima de combustão, significa minimizar a emissão de NO_x. No entanto, a maioria dos estudos, como o de Gonzalez *et al.* (2000) e Agarwal *et al.* apud Usta *et al.* (2005), defende que uma maior temperatura de combustão do biodiesel causa um aumento na emissão de NO_x. Maior temperatura de exaustão dos gases provenientes da combustão do biodiesel indicam maior concentração de NO_x.

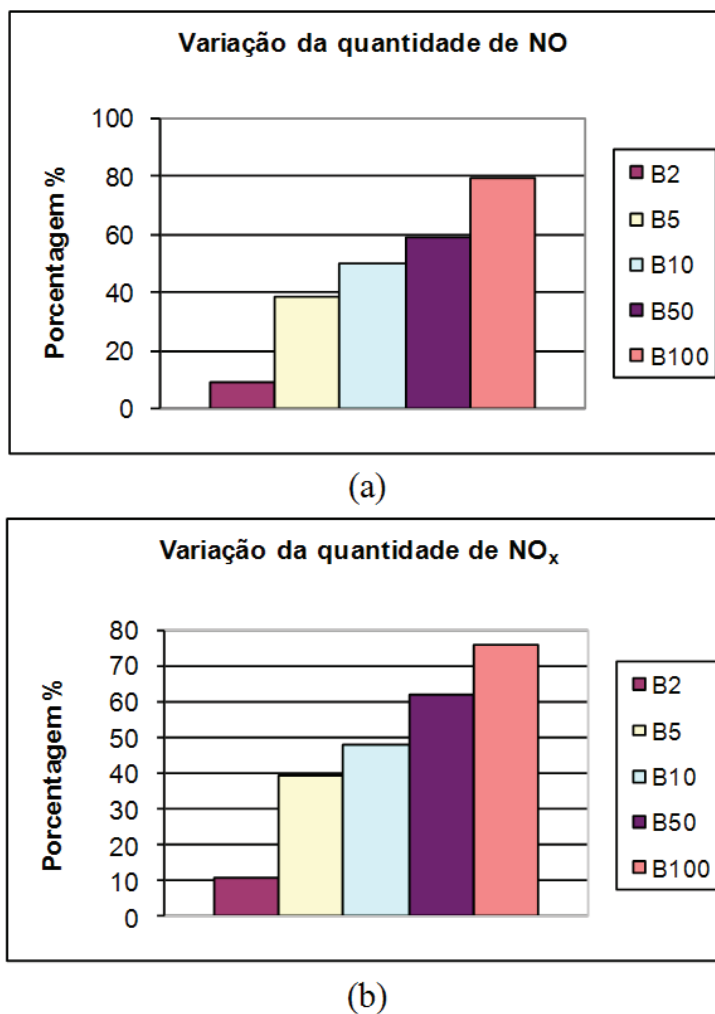


Figura 6. Variação da quantidade de (a) NO e (b) NO_x, em relação ao B0, amostrado da combustão de misturas de óleo diesel e biodiesel.

Estudos mais recentes, como o de Canakci (2007), inferem que a maior quantidade de oxigênio no biodiesel pode propiciar um aumento desse elemento na mistura ar/combustível e, com isso, facilitar a formação de NO_x pela elevada temperatura gerada na combustão mais completa do combustível.

Dióxido de Enxofre (SO₂)

Os resultados obtidos neste estudo demonstraram uma diminuição de 70% na emissão de SO₂ (Figura 7). Essa significativa redução está de acordo com diversos trabalhos na literatura e pode ser justificada pela pequena quantidade de enxofre presente no biodiesel, comparativamente ao óleo diesel (Dourado *et al.*, 2003; Tashtoush *et al.*, 2003). A redução da emissão de SO₂ reduz o risco de chuva ácida e melhora a qualidade do ar, o que evidencia os benefícios do aumento da quantidade biodiesel adicionado ao óleo diesel.

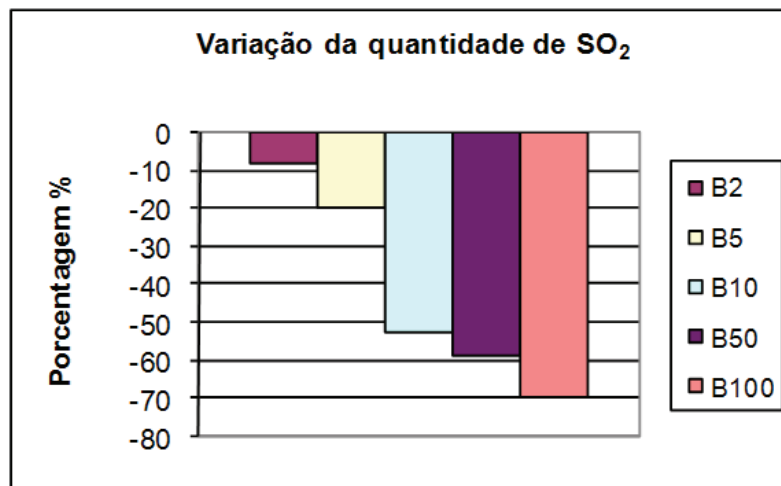


Figura 7. Variação da quantidade de SO₂, em relação ao BO, amostrado da combustão de misturas de óleo diesel e biodiesel.

CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos, pode-se concluir que a metodologia proposta foi eficiente para a quantificação de CO, NO, NO_x e SO₂ provenientes de emissões de motor diesel com o emprego de B0, diferentes misturas de diesel e biodiesel (B2, B5, B10 e B50), e B100 (biodiesel puro de resíduos de óleo de fritura). A proporção determinada para esses compostos está de acordo com os valores relatados na literatura, onde se empregou condições de combustão similares às empregadas neste estudo. Entre as emissões do óleo diesel e do biodiesel puros existiram significativas reduções na quantidade emitida para CO (35%) e SO₂ (70%), quando da realização dos ensaios de combustão. Para NO e NO_x, entretanto, foi observado um aumento de aproximadamente 80% para as emissões do biodiesel em relação ao óleo diesel. Além disso, os resultados demonstraram uma significativa diminuição (70%) na emissão de SO₂.

REFERÊNCIAS

- BARROS *et al.* 2011. Uso de óleo de frituras e gordura de aves para produção de biodiesel: estudo comparativo. **Biomassa & Energia**, 4(1):1-10.
- CANAKCI, M. 2007. Combustion characteristics of a turbocharged DI compression ignition engine fueled with petroleum diesel fuels and biodiesel. **Bioresource Technology**, (98):1167-1175.
- CHEN *et al.* 2008. Study of oxygenated biomass fuel blends on a diesel engine. **Fuel**, 87(15-16):3462-3468.
- CORREA, S. M.; ARBILLA, G. 2006. Aromatic hydrocarbons emissions in diesel and biodiesel exhaust. **Atmospheric Environment**, (40):6821-6826.

- DOURADO *et al.* 2003. Exhaust emissions from a Diesel engine fueled with transesterified waste olive oil. **Fuel**, (82):1311-1315.
- FAIZ, A.; GAUTAM, S.; BURKI, E. 1995. Air pollution from motor vehicles: issues and options for Latin American countries. **The Science of the Total Environment**, (169):303-310.
- GONZALEZ *et al.* 2000. Emission and performance characteristics of a 2 litre Toyota Diesel van operating on esterified waste cooking oil and mineral Diesel fuel. **Environ Monitor Assessment**, (65):13-20.
- INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE, IPCC. **Climate Change 2001: The Scientific Basis**. New York, 2001. Disponível em: <<http://www.ipcc.ch>>. Acesso em: 15 jul. 2013.
- INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE, IPCC. **Climate Change 2007: The Scientific Basis**. New York, 2007. Disponível em: <<http://www.ipcc.ch>>. Acesso em: 15 jul. 2013.
- PENG, C-Y; LAN, C-H; DAI, Y-T. 2006. Speciation and quantification of vapor phases in soy biodiesel and waste cooking oil biodiesel. **Chemosphere**, (65):2054-2062.
- TASHTOUSH, G.; AL-WIDYAN, M. I.; AL-SHYOUKH, A. O. 2003. Combustion performance and emissions of ethyl ester of a waste vegetable oil in a water-cooled furnace. **Applied Thermal Engineering**, (23):285-293.
- TURRIO-BALDASSARRI *et al.* 2004. Emission comparison of urban bus engine fueled with diesel oil and 'biodiesel' blend. **Science of the Total Environmental**, (327):147-162.
- TURRIO-BALDASSARRI *et al.* 2006. Evaluation of emission toxicity of urban bus engines: Compressed natural gas and comparison with liquid fuels. **Science of the Total Environment**, (355):64-77.
- USTA *et al.* 2005. Combustion of biodiesel fuel produced from hazelnut soapstock/waste sunflower oil mixture in a Diesel engine. **Energy Conversion & Management**, (46):741-755.
- WUST, E. **Estudo da viabilidade técnico-científica da produção de biodiesel a partir de resíduos gordurosos**. 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Regional de Blumenau, 101p.
- YANFENG *et al.* 2007. A new diesel oxygenate additive and its effects on engine combustion and emissions. **Applied Thermal Engineering**, 27(1):202-207.
- YAO *et al.* 2010. Experimental study of n-butanol additive and multi-injection on HD diesel engine performance and emissions. **Fuel**, 89(9):2191-2201.