



UNIVERSIDADE DO SUL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS

FERNANDO DA SILVA OSÓRIO

**ANÁLISE DE EMISSÕES DE HCT E CO DE MOTOR A DIESEL USANDO
BIODIESEL PRODUZIDO DE RESÍDUOS DE ÓLEO DE FRITURA A PARTIR DA
TECNOLOGIA DE PLASMA NÃO TÉRMICO**



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
CIÊNCIAS AMBIENTAIS
UNISUL/PPGCA

Palhoça, 2020

FERNANDO DA SILVA OSÓRIO

**ANÁLISE DE EMISSÕES DE HCT E CO DE MOTOR A DIESEL USANDO
BIODIESEL PRODUZIDO DE RESÍDUOS DE ÓLEO DE FRITURA A PARTIR DA
TECNOLOGIA DE PLASMA NÃO TÉRMICO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Ciências Ambientais, como
quesito parcial à obtenção do título de Mestre
em Ciências Ambientais

Orientador: Dr Anelise Leal Vieira Cubas
Coorientador: Dr Elisa Helena Siegel Moecke

Palhoça 2020



UNIVERSIDADE DO SUL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS

ANÁLISE DE EMISSÕES DE HCT E CO DE MOTOR A DIESEL USANDO BIODIESEL
PRODUZIDO DE RESÍDUOS DE ÓLEO DE FRITURA A PARTIR DA TECNOLOGIA
DE PLASMA NÃO TÉRMICO

FERNANDO DA SILVA OSÓRIO

Aprovada pela banca avaliadora de defesa de dissertação em 23 de Julho de 2020

Dr Anelise Leal Vieira Cubas (orientador)

Dr Marina de Medeiros Machado (UNISUL)

Dr Marcelo Vandresen (IFSC-Florianópolis)

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS –
MESTRADO**

**ATA Nº03/2020 DE DEFESA PÚBLICA DE DISSERTAÇÃO POR
VIDEOCONFERÊNCIA**

Defesa PPGCA Nº 17

Aos vinte e três dias do mês de julho do ano de dois mil e vinte, às nove horas, na sala online da plataforma digital Zoom: <https://zoom.us/j/91623427610?pwd=dmdXVzlrclTYzcVhwQ0Jmc2o0WGcxdz09>, realizou-se a sessão pública de apresentação e defesa de Dissertação de Mestrado de Fernando da Silva Osório, como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciências Ambientais, de acordo com o Regimento Interno do Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais – PPGCA/UNISUL. Reuniu-se por videoconferência a comissão avaliadora composta pelos seguintes membros: Dra. Anelise Leal Vieira Cubas, orientadora e presidente da banca; Dra. Elisa Helena Siegel Moecke, co-orientadora; Dr. Marcelo Vandresen, avaliador externo do Instituto Federal de Santa Catarina (IFSC); Dra. Marina de Medeiros Machado, avaliadora interna colaboradora do PPGCA para, sob a presidência da primeira, argüirem o mestrando **Fernando da Silva Osório**, sobre sua Dissertação intitulada: **“ANÁLISE DE EMISSÕES DE HCT E CO DE MOTOR A DIESEL USANDO BIODIESEL PRODUZIDO DE RESÍDUOS DE ÓLEO DE FRITURA A PARTIR DA TECNOLOGIA DE PLASMA NÃO TÉRMICO”**, área de concentração “Tecnologia, Ambiente e Sociedade” e linha de pesquisa “Tecnologia & Sociedade”. Após a apresentação, o mestrando foi arguido pelos membros da banca, tendo sido feitos os questionamentos e ouvidas às explicações a comissão avaliadora emitiu o conceito final:

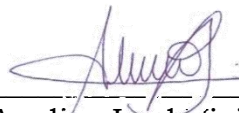
(x) Aprovado

() Aprovado condicionado

() Reprovado

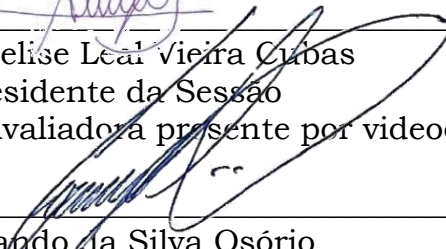
Observações: _____

Nada mais havendo a tratar, foram encerrados os trabalhos e, tendo sido lida e achada conforme, a presente ata foi assinada pela presidente da sessão, em nome dos avaliadores presentes por videoconferência e pelo mestrando.



Dra. Anelise Leal Vieira Cubas
Presidente da Sessão

Em nome da Comissão Avaliadora presente por videoconferência



Fernando da Silva Osório
Mestrando do Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais

O92 Osório, Fernando da Silva, 1977-

Análise de emissões de HCT e CO de motor a diesel usando biodiesel produzido de resíduos de óleo de fritura a partir da tecnologia de plasma não térmico / Fernando da Silva Osório. – 2020.

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

Dissertação (Mestrado) – Universidade do Sul de Santa Catarina, Pós-graduação em Ciências Ambientais.

Orientação: Profa. Dra. Anelise Leal Vieira Cubas.

Coorientação: Profa. Dra. Elisa Helena Siegel Moecke.

1. Biodiesel. 2. Queima de gases - Aspectos ambientais. 3. Plasma (Gases ionizados). 4. Motores de combustão interna. I. Cubas, Anelise Leal Vieira. II. Moecke, Elisa Helena Siegel. III. Universidade do Sul de Santa Catarina. IV. Título.

CDD (21. ed.) 662.87

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus por colocar em meu caminhar pessoas compromissadas, profissionais de alto nível e apaixonados pelo dom do ensino ao crescimento do indivíduo, personalizadas na equipe PPGCA, Coordenadores, Professores, Equipe administrativa, UNISUL e Orientação representada nas Dra. Anelise L. V. C e Dra. Elisa H.S.M.

Grato aos familiares e amigos que mesmo em minhas ausências nos diversos momentos de confraternizações, nunca deixaram de incentivar e valorizar a conquista que chegaria. E chegou...

Gratidão aos meus pais, Sr. Mário e Sra. Matilde, nas cobranças em momentos de fraqueza mostrando que o sucesso seria certo, nos olhares orgulhosos quando apresentado o adiantar da caminhada do curso e toda a convicção contagiante da formação e obstinação do indivíduo em sempre melhorar e aos seus próximos.

Gratidão, mas certo da cumplicidade, à esposa Renata e filhos João e Mariana, na energia renovada a cada etapa vencida, na expectativa de cada avaliação, no reconhecimento orgulhoso ao falar do pai marido, da compensação das ausências momentâneas dos compromissos do curso e principalmente da alegria estampada com a conclusão deste projeto.

O sentimento de gratidão é imensurável frente a grandeza da conquista, da certeza de tantas pessoas sinérgicas ao objetivo, inúmeras pessoas que se juntaram na caminhada nos colegas de turma e das amizades valorosas nos corredores, eventos, visitas, intervalos, fruto do projeto compromissado com a educação de qualidade, tecnológica e inovadora em resposta à sociedade.

ANÁLISE DE EMISSÕES DE HCT E CO DE MOTOR A DIESEL USANDO BIODIESEL PRODUZIDO A PARTIR DE ÓLEO RESIDUAL DE FRITURA COM A TECNOLOGIA DE PLASMA NÃO TÉRMICO

Fernando da Silva Osório*
Anelise Leal Vieira Cubas**
Elisa Helena Siegel Moecke***

RESUMO: A procura de combustíveis substitutos do diesel originário do petróleo, ou petrodiesel, para uso em motores de combustão por compressão, aponta o biodiesel como principal candidato devido a sustentabilidade e possibilidade de expansão em matrizes energéticas. Neste trabalho foi realizada a análise de emissões de gases de escape de um motor de combustão por compressão (MMC) a diesel, em relação a emissões de HCT (% v/v) e CO (ppm). Foi usado biodiesel (B100) da transesterificação de óleo de fritura produzido de duas formas – catálise química convencional e pela tecnologia de plasma não térmico (PNT). Foram investigadas as emissões em três regimes de rotação do motor - 900, 1500 e 2500 rpm, a nível de comparação os mesmos testes foram realizados com o biodiesel obtido pelo processo de catálise química de transesterificação do óleo de fritura residual e com diesel rodoviário S-500 adquirido em postos de combustíveis e sem adição de biodiesel. As proporções de misturas ou *blends* usam como base o S-500 e B100 tratado com 15 e 30 minutos de PNT em 2, 12, 20 e 50% de biodiesel em volume com S-500. A aplicação de misturas de S-500 com biodiesel produzido com 15 e 30 minutos de PNT no motor a diesel mostrou eficácia na redução dos índices de HCT e CO com reduções de 62% a 80%, respectivamente, em comparação às emissões usando apenas o S-500. O biodiesel de óleo de fritura usado mostrou-se eficiente nas emissões com baixos índices de CO e HCT acentuando reduções no uso do biodiesel produzido pela tecnologia do PNT.

PALAVRAS-CHAVE: Biodiesel; Emissão HCT e CO; Plasma não térmico; Motor.

* Engenheiro Mecânico; Especialista em Automação industrial, fernando.osorio@ifsc.edu.br

** Engenheira Química pela Fundação Universidade Regional de Blumenau, mestra em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal de Santa Catarina, doutora e pós-doutora em Química pela Universidade Federal de Santa Catarina, anelise.cubas@unisul.br

*** Graduação em Farmácia Bioquímica Tecnologia de Alimentos pela Universidade Federal de Santa Catarina, Farmácia pela Universidade Federal de Santa Catarina, Mestra em Química pela Universidade Federal de Santa Catarina, Doutora em Química pela Universidade Federal de Santa Catarina, elisa.moecke@unisul.br



ANALYSIS OF EMISSION HCT AND CO BY DIESEL ENGINE USING BIODIESEL PRODUCED BY RESIDUAL FRYING OIL AT NON-THERMAL PLASMA TECHNOLOGY

Fernando da Silva Osório*
Anelise Leal Vieira Cubas**
Elisa Helena Siegel Moecke***

ABSTRACT: Researches for new fuel replacements petroleum diesel (petrodiesel), used in compression combustion engines, indicate biodiesel as main applicant, due his sustainability and usage possibility in energetic matrices. In this work an analysis for gases emission from a diesel compressor combustion engine (CCE) was formulate, regarding HCT emissions (% v/v) and CO (ppm). Is applied biodiesel (B100) derivate from frying oil transesterification produced in two ways – conventional chemical catalysis and non-thermal plasma technology (PNT). By this way, three engine rotation series had emission investigated – 900, 1500 and 2500 rpm, comparing equal tests realized using biodiesel obtained for chemical transesterification catalysis of frying residual oil and conventional road diesel S-500, acquired from gas station without biodiesel adds. The blends (proportion mixes) uses as base S-500 and B100 prepared by 15 and 30 PNT minutes at 2, 12, 20 and 50% biodiesel volume with S-500. Those diesel engine application mixes of S-500 and biodiesel with 15 and 30 minutes of PNT showed reduction efficiency in HCT and CO indexes allied 62% and 80% reductions, respectively, comparing emissions taking only S-500. Frying biodiesel oil shown his emissions efficiency with low CO and HCT levels, emphasizing reductions in biodiesel from PNT technology produced.

KEY-WORDS: Biodiesel; HCT and CO emission; Non-thermal plasma; Engine.

* Engenheiro Mecânico; Especialista em Automação industrial, fernando.osorio@ifsc.edu.br

** Engenheira Química pela Fundação Universidade Regional de Blumenau, mestra em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal de Santa Catarina, doutora e pós-doutora em Química pela Universidade Federal de Santa Catarina, anelise.cubas@unisul.br

*** Graduação em Farmácia Bioquímica Tecnologia de Alimentos pela Universidade Federal de Santa Catarina, Farmácia pela Universidade Federal de Santa Catarina, Mestra em Química pela Universidade Federal de Santa Catarina, Doutora em Química pela Universidade Federal de Santa Catarina, elisa.moecke@unisul.br

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	3
2. METODOLOGIA	6
2.1. PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEL	6
2.1.1. ANÁLISES DO BIODIESEL PRODUZIDO	8
2.2. BANCADA DE TESTE E INSTRUMENTAÇÃO	8
2.2.1. ANALISADOR VEICULAR DISCOVERY G-4	9
2.2.2. MOTOR A DIESEL OU BIODIESEL – BRANCO BD-7.0 (G2)	9
2.2.3. ANALISADOR DE GASES VEICULAR PARA HC % (V:V HCT)	10
2.2.4. ANALISADOR E DETECTOR DE GASES GÁS ALERT MAX XT-II	11
2.2.5. MEDIÇÃO DAS ROTAÇÕES E TEMPERATURA DO MOTOR	11
2.3. REALIZAÇÃO DE TESTES DE EMISSÕES	11
2.4. INVESTIGAÇÃO DE COMPORTAMENTO ESTABILIZANTE NO USO DE PNT	12
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES	13
3.1. CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL PRODUZIDO COM PNT E PELA CQ	13
3.2. ANÁLISES DE EMISSÕES DE POLUENTES GASOSOS DO MCC	15
3.2.1. RESULTADOS DE CO NOS GASES DE ESCAPE	15
3.2.2. RESULTADOS DE HIDROCARBONETO TOTAL (HCT) DOS GASES DE ESCAPE	18
3.2.3. ESTABILIDADE DO BIODIESEL OBTIDO A PNT	21
4. CONCLUSÕES	23
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	25

LISTA DE ILUSTRAÇÕES E TABELAS

ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Reator de plasma frio (A- Sistema de plasma frio; B- reator de plasma frio em funcionamento).....	7
Figura 2: Bancada de testes e instrumentação.....	9
Figura 3: A - Foto do motor; B – Especificações técnicas do motor.....	10
Figura 4: Tela de leitura do sistema.....	10
Figura 5 – Emissão de CO (ppm) durante a queima dos combustíveis (S-500, B100 - PNT 15 e B100 – PNT 30) em diferentes regimes de rotação (rpm).....	16
Figura 6 – Emissão de CO (ppm) do MCC das misturas de biodiesel: diesel na proporção 2% (A); 12% (B); 20% (C) e 50% (D) para biodiesel por CQ, B100 – PNT 15 e B100 – PNT 30 e S-500 em diferentes regimes de rotação (rpm).....	17
Figura 7 – Emissão de HCT (% v/v) por rotação (rpm) dos combustíveis B100, B100 – PNT 15, B100 – PNT 30 e S-500.....	19
Figura 8 – Emissão de HCT % (v/v) do MCC das misturas biodiesel: diesel na proporção 2% (A); 12% (B); 20% (C) e 50% (D) para biodiesel por CQ, B100 – PNT 15, B 100 – PNT 30 e S-500 em diferentes regimes de rotação (rpm).....	20

TABELAS

Tabela 1 – Análises físico químicas do biodiesel produzido por CQ e por PNT.....	13
Tabela 2 – Propriedades do biodiesel – Índices de Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos..	14

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

HCT – Hidrocarbonetos Totais.
CO – Monóxido de Carbono.
MCC – Motor de Combustão por Compressão.
ppm – Partes Por Milhão.
PNT – Plasma Não Térmico.
rpm – Rotações Por Minuto.
GEE – Gases do Efeito Estufa.
CO₂ – Dióxido de Carbono.
CH₄ – Metano.
N₂O – Óxido Nitroso.
HFC_s – Hidrofluorcarbonetos.
PFC_s – Compostos Perfluorados.
SF₆ – Hexafluoreto de Enxofre.
EPE – Empresa de Pesquisa em Energia.
MME – Ministério de Minas e Energia.
CQ – Catálise Química.
GE – Gases de Escape.
MP – Material Particulado.
SO₂ – Dióxido de Enxofre.
HC – Hidrocarbonetos.
NO_x – Compostos Nitrogenados.
ERO_s – Espécies Relativas de Oxigênio.
ERN – Espécies Relativas de Nitrogênio.
KOH – Hidróxido de Potássio.
AC – *Alternating Current* (Corrente Alternada).
ANP – Agência Nacional do Petróleo.

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento dos últimos 70 anos foi caracterizado pelo aumento da população mundial, industrialização e difusão de eletrodomésticos e veículos particulares, concentração de população em centros urbanos e expansão de infraestrutura. Este desenvolvimento tem exigido critérios regulatórios de abrangência mundial como a criação do Protocolo de Quioto em 1997, que estabeleceu metas para as emissões de Gases de Efeito Estufa (GEE) limitando emissões de poluentes como CO, CO₂, CH₄, N₂O, HFCs, PFCs, SF₆ (SALGADO JUNIOR *et al.*, 2017).

A busca por fontes de energias renováveis tem sido uma das preocupações de lideranças mundiais, estando previsto nos Objetivos do Desenvolvimento Sustentável da agenda 2030 (United Nations, 2015). O limite das reservas de petróleo e a dependência mundial dos combustíveis fósseis, conduz às soluções que visam reduzir o impacto ambiental causado pelos gases de combustão emitidos através da queima dos combustíveis fósseis derivados do petróleo (BRITO, 2013).

A configuração da matriz energética aponta o Brasil com um potencial diferenciado do contexto mundial ao que se refere a produção de energias renováveis. O Brasil apresenta 42,9% de sua matriz contra 14% da média mundial em fontes energéticas de biomassa, hidráulica e outros (MME, 2019). De acordo com os dados da Empresa de Pesquisa em Energia - EPE, vinculada ao Ministério de Minas e Energia (MME, 2019), a produção de Biodiesel B100 (Combustível 100% de biodiesel) no Brasil aumentou em 24,7% de 2017 para 2018 com uma produção de 5.350.036 m³ de biodiesel. O biodiesel apresenta um grande potencial de substituição ao óleo diesel de petróleo ou petrodiesel, sendo formado por monoalquil ésteres, obtidos a partir de óleos de origem vegetal e/ou animal com propriedades semelhantes ao diesel, podendo, desta forma, ser utilizado diretamente nos motores a ciclodiesel disponíveis (ANP, 2014).

Segundo Machado (2018) há viabilidade ao uso do biodiesel em transportes urbanos, rodoviários, ferroviários e aquaviários de passageiros e cargas, geradores de energia e motores estacionários, proporcionando baixo custo produtivo quando empregado outras fontes de óleos de origem animal e vegetal como óleos residuais de fritura. Mantendo especificações e controle da acidez para a produção de biodiesel e especificações da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.

Foram observados resultados positivos no desempenho, combustão e emissões dos motores a diesel, com pouca ou nenhuma modificação nos componentes mecânicos como válvulas, pistão, taxa de compressão, sistema de injeção de combustível, entre outros, quando alimentados por biodiesel (PUHAN *et al.*, 2005; YUAN *et al.*, 2005; ULUSOY Y, ALIBAĞS K.; 2002 e VAN GERPEN, 2005). A queima do biodiesel também se destaca pelas baixas emissões de poluentes tóxicos, principalmente enxofre, pela sua biodegradabilidade e sua origem de fontes renováveis (ABDUL-MAJEED, AAL-THANI e AL-SABAHI, 2016).

A transesterificação por meio de catálise química, sendo ácida ou básica, o método de produção de biodiesel mais utilizado, avaliações tempo de reação, definição de teor de biodiesel e produção de subprodutos, são determinantes para definição de qual matéria-prima será utilizada, condições do óleo base para o biodiesel, e condições de reação como quantidade dos reagentes, etapas de reação e processos de lavagem (MACHADO, 2018).

A produção de biodiesel a partir de óleo residual de fritura tem sido estudada baseado no processo convencional usando a reação de transesterificação por meio da catálise química (CQ), e sua aplicação em motores à diesel (MOECKE *et al.*, 2016). As tecnologias desenvolvidas na transformação do óleo residual de fritura em biocombustíveis apresentam resultados significativos como impacto ambiental positivo na destinação de resíduos e desenvolvimento de pesquisas em fontes renováveis de energia (CANAKCI, 2007).

O relato das eficiências térmicas de combustíveis à base de óleos vegetais são iguais ou superiores às do petrodiesel, assim como as temperaturas dos gases de escape e valores de emissão foram iguais ou melhores quando comparados aos resultados do diesel rodoviário ou petrodiesel. Çetinkaya *et al.*, 2005 comprovaram que o uso de biodiesel proveniente do óleo residual de fritura é alternativo de combustível diesel também para regiões de clima frio, com baixas temperaturas, devido a baixa densidade dos gases formadores da combustão proporcionarem a ignição nestas condições.

As características do processo de combustão do biocombustível produzido a partir de óleos vegetais e os dados das emissões dos gases de escape despertam um interesse em pesquisas na comprovação de alternativa para uso em motores e máquinas com ciclo diesel. A forma de entrega plena da potência em baixas rotações quando comparado a outros motores como os movidos a etanol ou gasolina, favorecem o uso de motores a diesel na movimentação de cargas (CANCELLI e DIAS, 2014).

A análise dos dados em emissões de CO (ppm) e HCT (% por volume, v:v) de gases de escape estão diretamente relacionadas com o bom desempenho dos motores, pois permitem verificar reações de combustão em relação à proporção biodiesel:diesel, facilitação ao ponto de ignição da mistura ar/combustível na câmara de combustão e propriedades da mistura. A emissão de elementos tóxicos em veículos de carga com motores de combustão por compressão (MMC) nos gases de escape (GE), tem propiciado pesquisas para desenvolvimento de formas de minimizar esses gases a níveis aceitáveis, principalmente para monóxido de carbono, dióxido de carbono, óxido nítrico e particulados sólidos (CANCELLI; DIAS, 2014).

Vijay Kumar, Veeresh Babu e Ravi Kumar, (2018) e Reis *et al.*, (2013) descrevem observações de cada poluente emitido pelo escape dos motores diesel em resposta ao seu funcionamento: hidrocarbonetos (HC) – combustível não queimado; monóxido de carbono (CO) – falta de oxigênio e número de cetanos na mistura de combustão; compostos nitrogenados (NO_x) – emissão mais preocupante no funcionamento de motores e máquinas térmicas em geral. Combustíveis de baixo número de cetanos resultam em uma mistura rica em nitrogênio e funcionamento inadequado do motor promovendo o alto índice de NO_x; dióxido de carbono (CO₂) – resultante dos compostos originados do combustível na proporção de oxigênio e carbono; material particulado (MP) – partículas solidificadas resultantes da carbonização dos elementos de mistura ar/combustível e componentes diversos do motor como lubrificantes, aditivos, residuais do processo gerador de combustível, desgaste, entre outros; e dióxido de enxofre (SO₂) – resultante da base dos derivados de petróleo.

O estudo com uso do biodiesel aplicado em motores de combustão por compressão (MCC) mostrou uma redução nos gases de escape de 0,05 a 8,78% para CO, de 0,82 a 1,75% CO₂ e 1,19 a 7,49% de HC com o aumento da velocidade por meio dos condutos e do turbilhonamento na câmara combustão, melhorando a estequiometria da mistura ar/combustível (ALAM, 2015). Aydin, Sayin e Aydin, (2015) observaram uma redução das emissões de CO, HC e fumaça, nos testes realizados com diferentes misturas de óleo diesel e biodiesel de óleo residual de fritura produzido pelo processo de transesterificação por CQ, na qual não foi observado carbonização de pistão e de válvulas do motor de teste. A redução nas emissões de CO, HCT e fumaça foi constatado nas misturas de biodiesel inferiores às do diesel, porém as emissões de NO_x aumentaram.

O uso de tecnologias sustentáveis para produção de combustível alternativo ao diesel de petróleo, direcionam os estudos para produção de biocombustíveis de forma sustentável utilizando tecnologias inovadoras de produção e beneficiamento de biocombustível como o Plasma não Térmico (PNT). Esta tecnologia tem se mostrado promissora devido ao menor tempo de reação, facilidade na separação do produto e menor quantidade de glicerina formada em relação à tecnologia convencional através da CQ de transesterificação (CUBAS et al., 2016).

A tecnologia do PNT consiste na aplicação de um campo elétrico intenso provocando auto propagação eletrônica, o que causa a ionização do gás gerando radicais livres, incluindo espécies reativas de oxigênio (EROs), nitrogênio (ERN) e íons (FRIEDMAN, 2008), espécies que atuam como catalisadores da reação de transesterificação, acelerando a reação e consequentemente diminuindo o tempo de produção do biodiesel. O ganho de tempo com uso de PNT em sinergia com catalisadores cerâmicos impregnados com pó de carbono e carbono-ativo, revestindo a parede de reatores, chega à 92,39% na produção de biodiesel e grande diminuição de resíduos como glicerol (BUCHORI, ISTADI e PURWANTO, 2016; BUCHORI, ISTADI e PURWANTO, 2017; ISTADI et al., 2014). O biodiesel produzido por plasma (PNT) apresenta algumas características superiores às do biodiesel produzido pelo processo de CQ no que se refere a menor viscosidade, menor geração de glicerina e menor quantidade de resíduos gerados (CUBAS et al., 2016). Istadi et al. (2014) ressalta que o biodiesel produzido por plasma pode emitir 10 vezes menos material particulado que o biodiesel obtido pela CQ. O plasma não térmico (PNT) atua como catalisador da reação de transesterificação através das espécies ativas (radicais e íons positivos) e a luz UV gerados durante o jato de plasma por barreira dielétrica possibilitando o uso de óleos vegetais de alto teor ácido para produção de biocombustíveis com parâmetros similares ao biodiesel comercial (ABDUL-MAJEED, AAL-THANI e AL-SABAHI, 2016).

Buscando demonstrar evidências dos benefícios em emissões gasosas de motores de combustão por compressão (MCC) quando se utiliza biodiesel produzido por PNT, este estudo destina-se a comprovar as reduções de emissões de HC (% v/v) determinado pelo volume expelido de gases de combustão e CO (ppm) usando biodiesel produzido a partir de óleo residual de fritura usado produzido pela tecnologia PNT em três regimes de rotação, 900, 1500 e 2500 rpm. Para efeito de comparação os mesmos testes foram realizados utilizando biodiesel produzido de forma pela CQ e diesel rodoviário S-500.

2. METODOLOGIA

2.1 Produção do biocombustível

As amostras de biodiesel produzidos pela tecnologia de PNT foram obtidas a partir da mistura de óleo de fritura pré-tratado (aquecimento e filtração) obtido do restaurante universitário da Universidade do Sul de Santa Catarina (UNISUL). Foram utilizados os seguintes reagentes: catalisador KOH 85% da Supelco, metanol 99,8% Audaz Brasil e gás Argônio 99,99 da White Martins, utilizado para formação do plasma. A mistura foi colocada em reator de PNT (figura 1) de barreira dielétrica com eletrodos de tungstênio em geometria cilíndrica e eletrodo de alumínio na forma de placa, com a descarga do tipo híbrido gás-líquido em pressão atmosférica. Uma fonte de corrente alternada (AC - alternating current) de alta tensão (± 17 kV) e corrente de 30 mA foi empregada para gerar o plasma (CUBAS et al., 2016).

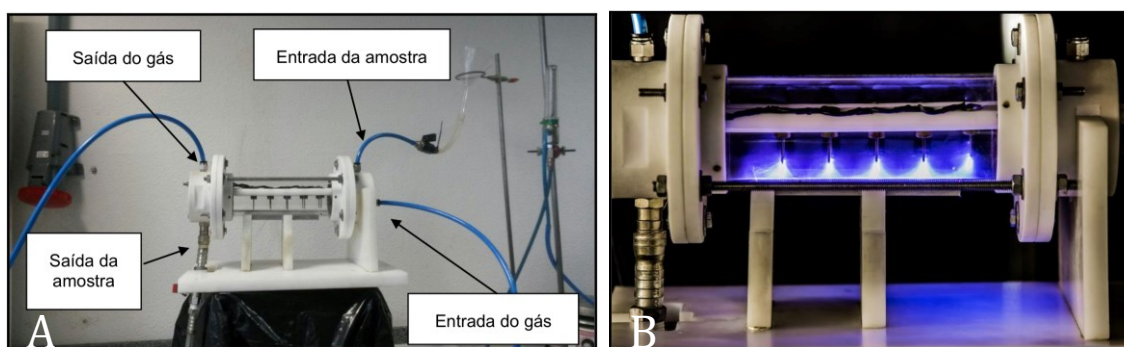


Figura 1: Reator de plasma frio (A- Sistema de plasma frio; B – reator de plasma frio em funcionamento)
Fonte: Autores

Foi produzido biodiesel em dois diferentes tempos de tratamento de PNT, 15 minutos de PNT (B100-PNT 15) e 30 minutos de PNT (B100-PNT 30). A nível de comparação, também foi utilizado biodiesel produzido através da CQ (B100), com a mesma proporção (1:6 óleo:metanol, KOH 0,75% em relação à massa de óleo), sob aquecimento a 50 °C sob agitação durante 2 horas. Em ambos os processos foi realizada separação do glicerol e purificação do biodiesel a partir do processo de lavagem com água aquecida para remover o excesso de KOH e do sal (NaCl) presente no óleo em função da fritura dos alimentos.

As misturas de combustíveis usadas para os testes dos motores envolveram misturas de biodiesel/diesel em diferentes proporções. Para as misturas foi utilizado diesel automotivo S-500, este diesel contém 500 mg/kg ou ppm (partes por milhão) de teor máximo de enxofre, número de cetano de no mínimo 42, coloração avermelhada, sendo conhecido como diesel comum. Foram estabelecidas diferentes misturas volumétricas (v/v) sob agitação constante, à temperatura ambiente para teste nos motores:

- Biodiesel produzido através da CQ puro (B100) – 100 % biodiesel
- Biodiesel produzido através da CQ nas proporções biodiesel: diesel em v/v de 2% (B2), 12% (B12), 20% (B20) e 50 % (B50) de biodiesel respectivamente.
- Biodiesel produzido à PNT durante 15 minutos, nas proporções biodiesel PNT 15:diesel em v/v de 2 % (B2- PNT 15), 12 % (B12 – PNT 15), 20% (B20 – PNT 15), 50 % (B50 – PNT15) e 100 % (B100 – PNT 15).
- Biodiesel produzido à PNT por 30 minutos nas proporções de biodiesel PNT 30 minutos em PNT:/diesel em v/v de 2% (B2 - PNT 30), 12% (B12 – PNT 30), 20 % (B20 – PNT 30), 50% (B50 – PNT 30) e 100% (B 100 – PNT 30).
- Diesel rodoviário puro – S-500 (100 % de diesel derivado de petróleo, sem aditivos e sem a presença de biodiesel).

2.1.1 Análises do biodiesel produzido

Foram realizadas as análises físico-químicas de índice de acidez e saponificação nas amostras do biodiesel produzido por PNT (B100-PNT15 e B100-PNT30) e no biodiesel produzido através da CQ (B100), conforme metodologia da AOAC (2005), para o índice de acidez foi usado o método n.940.28 e o índice de saponificação foi determinado pelo método n.920.16.

Os ácidos graxos foram quantificados por cromatografia gasosa usando um cromatógrafo a gás, modelo GC2014 (Shimadzu, Kyoto, Japan), equipado com um detector de ionização de chama, uma coluna capilar de 105 m de comprimento (ID = 0,25 mm) preenchida com 0,25 lm de 10% de cianopropilfenilo e 90% de biscanoano propilsiloxano. As temperaturas do injetor e do detector foram de 260 °C. A temperatura do forno foi inicialmente ajustada em 140 °C por 5min e, em seguida, programada a 2,5 °C min⁻¹. A composição qualitativa foi determinada comparando os tempos dos picos com os respectivos padrões de

ácidos graxos (Sigma, St. Louis, EUA). A composição quantitativa foi obtida por normalização da área e expressa em porcentagem de massa objetivando avaliações qualitativas do uso do óleo residual de fritura para produção do biodiesel.

2.2 Bancada de teste e instrumentação

A bancada de teste (figura 2), foi composta de analisador veicular Discovery G-4 acoplado a um computador com software Discovery G-4, detector de gases Gás Alert MAX XT-II, Tacômetro Digital Minipa MDT – 2338 A, termômetro infravermelho modelo MT-320 A e motor a diesel marca BRANCO, modelo BD-7.0 (G2) fixado por meio de amortecedores absorventes de vibrações para poder aplicar alterações no regime de rotação de marcha lenta (900 rpm), rotação intermediária (1500 rpm) e alta rotação (2500 rpm).

2.2.1 Analisador veicular Discovery G-4

O equipamento de análise de gases veicular Discovery G-4 foi conectado por uma sonda de escape inserida diretamente no motor. O Analisador/Detector MAX XT-II ficou a uma distância de 1 (um) metro da saída de escape como determina ABNT NBR 7027 em orientação à Resolução CONAMA 315/2002 nas condições de teste para emissões de CO para veículos pesados e de carga movidos a Diesel. A indicação de estabilidade da temperatura de trabalho do motor foi observada com o termômetro infravermelho modelo MT-320 A, a figura 2 mostra a disposição da bancada de testes e instrumentação utilizada.

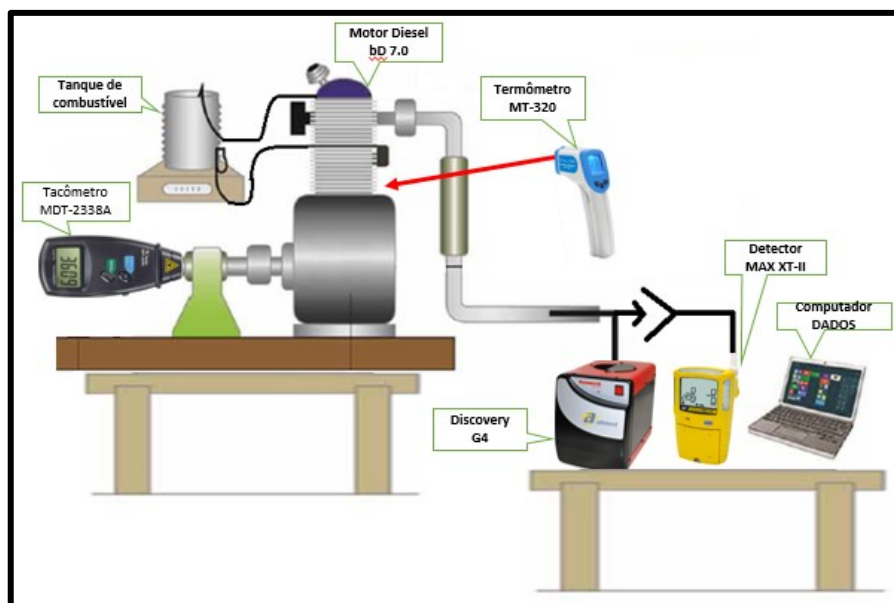


Figura 2: Bancada de testes e instrumentação
 Fonte: Aydın *et al.*, 2016 – Adaptado

A disposição dos equipamentos, instrumentação e regime de observação dos dados para estabilidade de resultados seguiu recomendações constantes em norma ABNT NBR 7027.

2.2.2 Motor a Diesel ou Biodiesel – Branco BD-7.0 (G2)

Os testes de emissões foram realizados nos gases provenientes de um motor a diesel ou biodiesel marca BRANCO, modelo BD-7.0 (G2) (figura 3), mono cilindro horizontal, partida elétrica 12 volts e ventilação a ar. A Figura 3-B apresenta as especificações técnicas do motor. O tanque de combustível do motor sofreu uma modificação com a instalação de uma válvula para drenagem e verificação de troca dos combustíveis.



B	Modelo	bD-7.0 (G2)
	potência máxima	7,0cv
	Torque máximo (kgfm/rpm)	1,50/2000
	Cilindrada (cm ³)	296
	Taxa de compressão	20:1
	Consumo médio (l/h)	1,41
	Sistema de combustão	Injeção direta

Figura 3: A – Foto do motor; B - Especificações técnicas do motor

2.2.3 Analisador de Gases Veicular para HC % (v:v HCT)

O teor das emissões de HC resultantes da queima das amostras de diesel, biodiesel e misturas de diferentes proporções de biodiesel:diesel foram analisadas com o Analisador de Gases Modelo Discovery G4 – Alfatest. Esta informação é dada como hidrocarbonetos totais (HCT) originados de combustíveis não queimados no processo de combustão do motor. Os gases foram captados através de sonda inserida no duto de descarga, separados da água por meio de filtros e dirigidos ao banco de medição infravermelho em comprimentos de ondas específicos de $3,0 \times 10^{12}$ à $4,2 \times 10^{14}$ Hz. O equipamento foi conectado por USB ao Software de leitura e armazenamento de dados compatível com sistema operacional Windows 07 ou Windows XP, a figura 4 mostra a tela de leitura do sistema.



Figura 4: Tela de leitura do sistema. Fonte: Manual do Usuário Discovery G-4 - Alfatest

2.2.4 Analisador e detector de gases Gás Alert MAX XT-II

Detector/Analisador de gases Gás Alert MAX XT-II consiste em um aparelho portátil BW Technologies que monitora até 04 gases perigosos (H_2 S, CO, O_2 e LEL) por meio de sucção do ar ambiente. O Gás Alert MAX XT-II detecta níveis de gases tóxicos dispersos no ambiente na unidade ppm proporcionando maior precisão à diluição do agente intoxicante.

O Gás Alert MAX XT-II foi utilizado para leituras mais precisas de CO em ppm diluídos ao ambiente, tendo em vista que os índices analisados pelo Discovery G4 – Alfatest estão relacionados ao percentual por volume gás e escape, índice que demonstra pouca variação para precisão de análise com a alteração em percentuais das misturas de combustível S-500 e o biodiesel. Sua sensibilidade e unidade de apresentação dos dados de CO ppm justificam seu uso em conjunto com o Discovery G4 – Alfatest.

2.2.5 Medição das rotações e temperatura do motor

As rotações do motor foram medidas pelo Tacômetro Digital Minipa MDT – 2338 A, composto por microprocessador dedicado com base de tempo a cristal com ampla faixa de medida de 0,5 a 20000 rpm (modo contato) e de 2,5 a 100000 rpm, a aceleração foi feita manualmente até obter a indicação de rotação estável.

A temperatura do motor foi medida com termômetro infravermelho modelo MT-320A que verifica a energia infravermelha irradiada no espectro de 8~14 μm com faixa de $-50^{\circ}C$ ~ $580^{\circ}C$ temperatura de Operação.

2.3. Realização de testes de emissões

O abastecimento do tanque foi realizado pela abertura do registro de alimentação do motor e acionamento manual para retirada de ar dos dutos de alimentação da bomba injetora e bico injetor de combustível. Após a partida foi aguardado o tempo médio de 3 minutos para a estabilização da temperatura. Este tempo também é o tempo de aquecimento do analisador Discovery G-4 e zeramento do MAX XT-II que emitem sinais visuais e sonoros. Com o termômetro MT-320 acompanhou-se a estabilidade da temperatura e após o cumprimento dos respectivos tempos e ajuste da rotação com o tacômetro MDT-2338A. Na sequência foi acionada a leitura dos analisadores com a inserção e posicionamento de suas respectivas

sondas onde verificou-se por meio de apontamento de valores as emissões de CO (ppm) e HCT (% v/v).

O tempo em que foi feita a troca do combustível foi suficiente para que o motor esfriasse. Quando recolocado em funcionamento, o tempo para reaquecimento, foi feito o aquecimento do Discovery G-4, zeramento do MAX XT-II e demais leituras na rotação média de 2000 rpm, necessária para a eliminação de combustíveis residuais das medições anteriores, sendo um volume de 4,5 ml suficiente para estabilização dos gases de escape.

O teste dos combustíveis teve início pelo combustível S-500, seguindo a sequência o B2, B12, B20, B50 e B100 fechando os testes com biodiesel obtido pela CQ.

Seguindo o procedimento de testes, foram testados sequencialmente o B2 - PNT15, B12 - PNT15, B20 - PNT15, B50 - PNT15 e B100 - PNT15, produzidos com PNT por 15 minutos e o B2 - PNT30, B12 - PNT30, B20 - PNT30, B50 - PNT30 e B100 - PNT30 com 30 minutos de PNT.

Os tempos de teste para cada combustível foi de 900 segundos. Nos primeiros 240 segundos o motor permanecia em 900 rpm, de 300 aos 540 segundos a rotação foi de 1500 rpm e de 600 aos 900 segundos o motor permaneceu a 2500 rpm. A mudança de rotação, tinha o propósito de verificar a resposta do motor a aceleração e atendimento da demanda de ar solicitada pelo motor captando as variações de emissão, observadas numa faixa de variação e estabilização de 60 segundos. Todos os ensaios foram realizados em quadruplicata para cada faixa de rotação.

O termômetro MT-320 foi utilizado para conferir a estabilidade de temperatura do motor em regime a cada rotação tomando como base a temperatura média em regime de rotação de marcha lenta (900 rpm) de 73°C a 82°C nas rotações intermediárias (1500 rpm) e 94°C em altas rotações (2500 rpm). A temperatura foi conferida quando em partidas a frio, rampa de aquecimento e a cada troca de combustível, para que o regime de estabilidade de rotação e temperatura do motor fosse padronizado igualmente para cada combustível.

2.4 Investigação de comportamento estabilizante no uso de PNT

Junto aos resultados, busca-se investigar o comportamento de redução nos níveis de emissões gasosas por escape de MCC comumente encontrada no emprego de antioxidantes e aditivos aplicados em biodiesel e misturas biodiesel:diesel.

A observação das reduções de CO e HCT refletem mudanças ocorridas no biodiesel quando este é produzido a partir de óleos de origem vegetal e animal aditivados. Sendo o trabalho desenvolvido em biodiesel produzido a partir de óleo residual de fritura e sem aditivações, a comparação com resultados de trabalhos com os dados de emissões do biodiesel produzido por PNT, definirá a tendência de ação estabilizante e antioxidante da tecnologia PNT em biodiesel.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Caracterização do biodiesel produzido com PNT e pela CQ

As características físico-químicas do biodiesel produzido pelo método de CQ (B100) e através do PNT (B100 - PNT15 e B100 - PNT30) estão apresentadas na Tabela 1. O índice de acidez do biodiesel produzido encontra-se dentro do padrão estabelecido pela Resolução da ANP nº 45 de 25/08/2014 de 0,5 mg KOH g⁻¹, garantindo as condições de lubricidade do biodiesel.

Tabela 1. Análises físico-químicas do biodiesel produzido por CQ e por PNT

Propriedades	Índice (B100, CQ)	Índice (B100 – PNT15)	Índice (B100 – PNT30)	Unidades
Acidez	0,378	0,298	0,300	mg KOH g ⁻¹
Saponificação	172,10	199,05	199,87	mg KOH g ⁻¹
Teor de biodiesel	96,40	64,88	56,69	% (v/v)

Fonte: Elaborada pelos autores.

O valor de saponificação indica o teor de oxidação do biodiesel. A resolução da ANP nº 30, de 23/06/2016 que dispõem sobre a especificação de óleo diesel BX a B30, em caráter autorizativo, estabelece o limite de 0,3 mg KOH g⁻¹ para os combustíveis S10, S500 e S1800 não rodoviário. Na tabela 1 podemos observar que este índice teve alteração de 0,378 mg KOH g⁻¹ (B100 -CQ) para 0,298 (B100 – PNT15) e 0,300 mg KOH g⁻¹ (B100 – PNT30), mantendo-se ao exigido pela mesma resolução e evidenciando as melhorias nos indicadores de ácidos graxos livres pelo emprego da tecnologia PNT.

O índice de saponificação indica a quantidade de unidades saponificáveis (grupos acil) por unidade de peso de óleo. Um alto índice de saponificação indica uma maior proporção de ácidos graxos de baixo peso molecular no óleo ou vice-versa (Diwakar *et al.*, 2010). Também indica o grau de insaturação do óleo (matéria prima do biodiesel) quanto maior este grau, menor é a estabilidade do combustível (CORSINI e JORGE, 2006). Este índice é usado para medir a média do peso molecular do óleo, a Resolução ANP N° 45 não estabelece padrão para esta característica.

O teor de ésteres metílicos (% v/v), mostrado na tabela 1 foi maior quando produzido pelo processo de CQ, atendendo os padrões da Resolução da ANP N° 45 de 96,5 % (v/v), enquanto o biodiesel obtido por PNT nos tempos de 15 e 30 minutos, os teores foram menores, com redução de 32,70 % e 41,19 % respectivamente.

Os resultados das análises cromatográficas do biodiesel B100, B100 – PNT15 e B100 – PNT30 estão apresentados na Tabela 2 com base nas definições de ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos destacados na caracterização conforme Resolução ANP N° 45 de 2024..

Tabela 2. Propriedades do biodiesel – Índices de Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos

Propriedades	B100 (10 ⁻³)	B100 - PNT 15 (10 ⁻³)	B100 - PNT 30 (10 ⁻³)	Unidade
Ácido palmítico – (C16:0) (Ácido n-Hexadecanóico)	1,76±0,19	1,64±0,26	1,53±0,20	mg
Ácido linoleico – C18:2 (Ácido (9,12-octadienóico)	3,53±0,06	4,11±0,51	3,83±0,06	mg
Ácido oleico – C18:1 (Ácido 9-octadecenóico)	3,48±4,16	4,69±0,52	3,35±2,48	mg
Ácido esteárico – C18:0 (Ácido octadecanóico)	0,02±0,68	0,57±0,12	0,56±0,02	mg

Fonte: Elaborada pelos autores.

As composições dos ácidos graxos presentes nas amostras de biodiesel são formadas pelos seguintes ácidos graxos: o ácido palmítico com 16 carbonos e ácido esteárico com 18 carbonos (ácidos graxos saturados), ácido linoleico com 18 carbonos com 2 insaturações (ácido graxo poliinsaturado) e o ácido oleico com uma insaturação (ácido graxo monoinsaturado).

Melo (2104), destaca que quanto maior o comprimento da cadeia carbônica do alquíéster, maior será a densidade (atingindo uma estabilidade) e com o aumento do número de insaturações, haverá decréscimo na densidade. Os valores dos ácidos palmítico e oleico

(ácidos graxos saturados) sofrem reduções quando comparado com biodiesel obtido pela CQ e o quando produzido com PNT 15 e 30 ocorre um aumento do ácido linoleico (ácido graxo poliinsaturado), um aumento ácido oleico (ácido graxo monoinsaturado) é verificado para o biodiesel produzido com PNT 15. Biodiesel com maiores teores de ácidos graxos mono e poliinsaturado apresentam menores viscosidades e maior fluidez ao biodiesel.

A viscosidade do combustível, influenciada pela presença de ácidos graxos livres, interfere em condições de partida a frio do motor BD 7.0, nos combustíveis B2, B12, B20, B2 - PNT15, B12 - PNT15, B20 - PNT15, B2 - PNT30, B12 - PNT30 e B20 - PNT30. Estas misturas proporcionam menor tempo para entrada em regime de funcionamento, partida, decorrente da baixa viscosidade do combustível e o maior número de cetanos do S-500, facilitando o início da ignição na câmara de combustão do MCC quando comparado ao biodiesel produzido pelo processo de CQ. As misturas com mais ácidos graxos ou maior degradação, por sua vez mais viscosas, prejudicam a partida a frio sendo mais demorada quando em rotação inicial, necessitando de mais rotações até a ignição (REIS *et al.*, 2013).

3.2 Análises de emissões de poluentes gasosas do MCC

3.2.1 Resultados de CO nos gases de escape

Os índices de CO (ppm) se mostraram bem menores com o uso de biodiesel B100 puro, quando comparados com as emissões usando o diesel S-500 como apresentado no gráfico da figura 5 obtido para cada faixa de rotação.

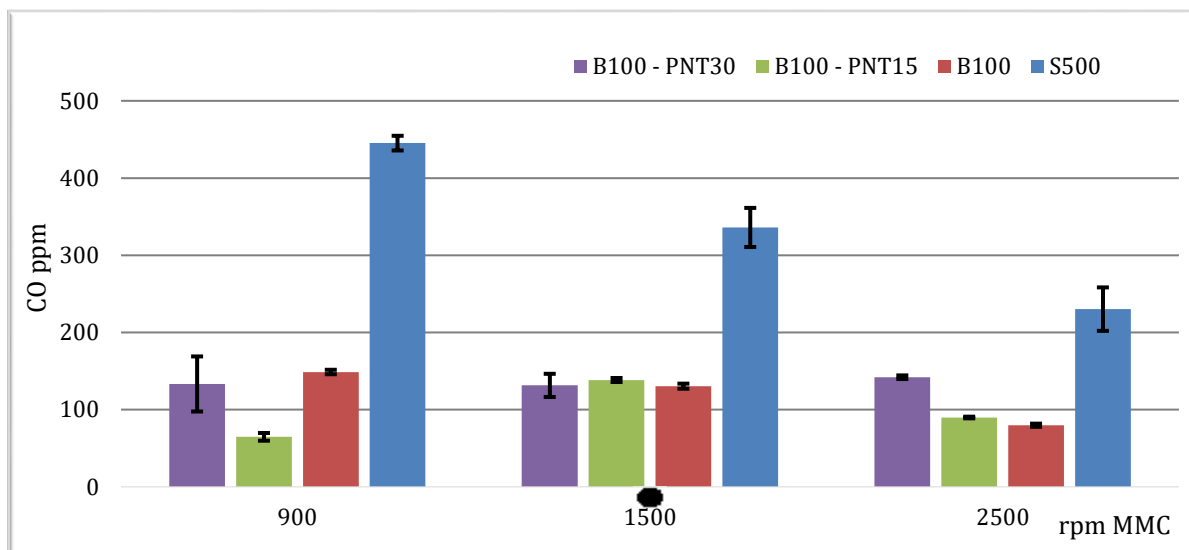


Figura 5 - Emissão de CO (ppm) durante a queima dos combustíveis (S-500, B100 – PNT 15 e B100 – PNT 30 em diferentes regimes de rotação (rpm)

Os valores mais favoráveis da emissão de CO em operação foram obtidos com o B100 e B100 - PNT30 de $148,75 \pm 2,87$ e $133,25 \pm 35,68$ ppm à rotação de 900 rpm com redução de aproximadamente 77% e 80% respectivamente, quando comparado ao valor de CO do S-500 na mesma rotação. Redução de 61% para ambos em 1500 rpm, 65 % e 48% em 2500 rpm para biodiesel B100 obtido pelo processo de CQ e com tratamento com PNT de 30 minutos. Miranda *et al.* (2013), aponta reduções em torno de 35% nas emissões com uso de biodiesel produzido de óleo residual de fritura usando a CQ.

O biodiesel B100 - PNT15 teve reduções ainda maiores comparado aos B100 e B100 - PNT30. As faixas de rotação do motor 900 rpm e 2500 rpm não resultaram em emissões favoráveis. A melhoria na redução de emissões de CO com uso de biocombustíveis B100 obtido pela tecnologia à PNT de 30 minutos, foi de 80% à 48% em relação ao uso de S-500 nos MCC.

O baixo índice de CO em MCC utilizando biodiesel se dá pela entrega de potência em baixa rotação (CANCELLI e DIAS, 2014), onde a viscosidade mais alta do S 500 mostra um enriquecimento, causando elevada emissão de CO para diesel rodoviário.

A investigação das misturas biodiesel:diesel demonstrou a significativa redução dos índices de emissão de CO no uso das misturas e apresentando valores estáveis com o mínimo de emissão em 900 rpm do MCC usando B50 com $87,50 \pm 6,45$ CO ppm e emissão máxima

de combustão de misturas com B20 – PNT15 com $181,20 \pm 10,76$ CO ppm à 1500 rpm. Na Figura 6 estão relacionados os índices de emissão de CO ppm nas faixas de rotação 900, 1500 e 2500 rpm do MCC considerando os valores médios para cada faixa de rotação. É utilizado o valor do S 500 como referência sendo combustível puro, beneficiado dentro dos padrões exigidos pela ANP e comercializado como petrodiesel sem aditivação de biodiesel.

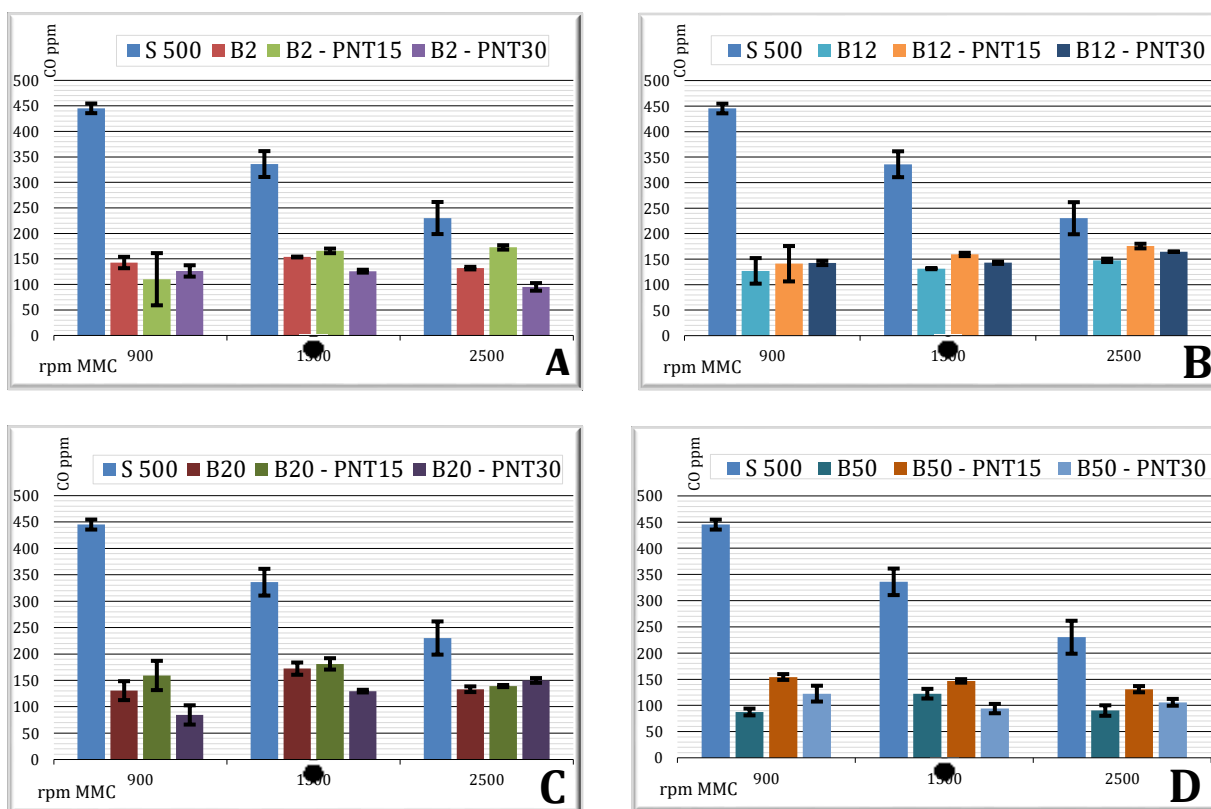


Figura 6 - Emissão de CO (ppm) do MCC das misturas de biodiesel: diesel na proporção 2% (A); 12% (B); 20% (C) e 50% (D) para biodiesel por CQ, B100 – PNT 15 e B100 – PNT 30 e S-500 em diferentes regimes de rotação (rpm)

A influência do uso da tecnologia PNT na produção de biodiesel reflete o comportamento análogo à redução de emissão de CO como ocorrido com aumento de rotação e a demanda de ar no MCC são B2 – PNT30 com $126,50 \pm 11,09$, $126,00 \pm 2,83$, $95,20 \pm 7,43$ CO ppm e B50 – PNT15 com $154,25 \pm 5,56$, $146,80 \pm 3,35$, $131,00 \pm 5,92$ CO ppm nas rotações de 900, 1500 e 2500 rpm, respectivamente. Miranda (2013) evidencia a redução na emissão

de CO em ppm quando o MCC utiliza misturas de biodiesel:diesel em 35% em média quando comparado ao petrodiesel.

Os índices demonstrados neste trabalho evidenciam que, além da redução das emissões de CO ppm pelos gases de combustão do MCC, a produção de biodiesel por PNT garante estabilidade de redução quanto ao aumento de rotação como ocorrido em um combustível padronizado para uso no MCC.

A viscosidade e o número de cetanos originado com a aplicação do PNT contribuem para a redução na emissão de CO com o aumento de exigência no motor, como Volz *et al.* (2000) relatam, este comportamento referente a viscosidade e o número de cetanos indicam relação em grau quantitativo de insaturações dos ésteres formadores do biodiesel.

De acordo com Puhan *et al.* (2005) o biodiesel formado por ácidos graxos com maior número de insaturações tem maior viscosidade e menor número de cetanos, quanto maior as insaturações, como no caso de 3 insaturações por molécula de ácido graxo, maior o período de ignição e maior quantidade de emissões de HC, CO e de fumaça. Sendo que o Biodiesel produzido pelo método por CQ e pelo PNT não apresentam ácidos graxos com elevadas insaturações (acima de duas insaturações) isso também pode explicar a baixa emissão de CO.

3.2.2 Resultados de Hidrocarboneto Total (HCT) dos gases de escape

Os baixos índices de HCT nos gases de queima do biodiesel contribuem para redução de NO_x e CO₂ em consequência do tempo de queima adequado a mistura (Aydin, Sayin e Aydin, 2015; CICLO DIESEL, 2018). Estes índices são determinados por residuais de combustível não queimados ou enriquecimento da mistura injetada na câmara de combustão por mais biodiesel do que ar. Sendo o biodiesel produzido por PNT baixo residual de glicerol, o que indica maior predominância de ácidos graxos monoinsaturados, remete a um combustível de melhor desempenho (MACHADO, 2018).

O nível de HCT é alto com o uso de S-500 no MCC em função da baixa viscosidade quando comparado ao biodiesel B100, B100 – PNT15 e B100 – PNT30. A Figura 7 demonstra o comportamento dos índices de HCT em % (v:v) dos combustíveis B100, B100 – PNT15 e B100 – PNT30 e S 500 nas faixas de rotação 900, 1500 e 2500 rpm do MCC. Pode ser observado que durante a combustão as amostras de biodiesel geram menor emissão de HCT.

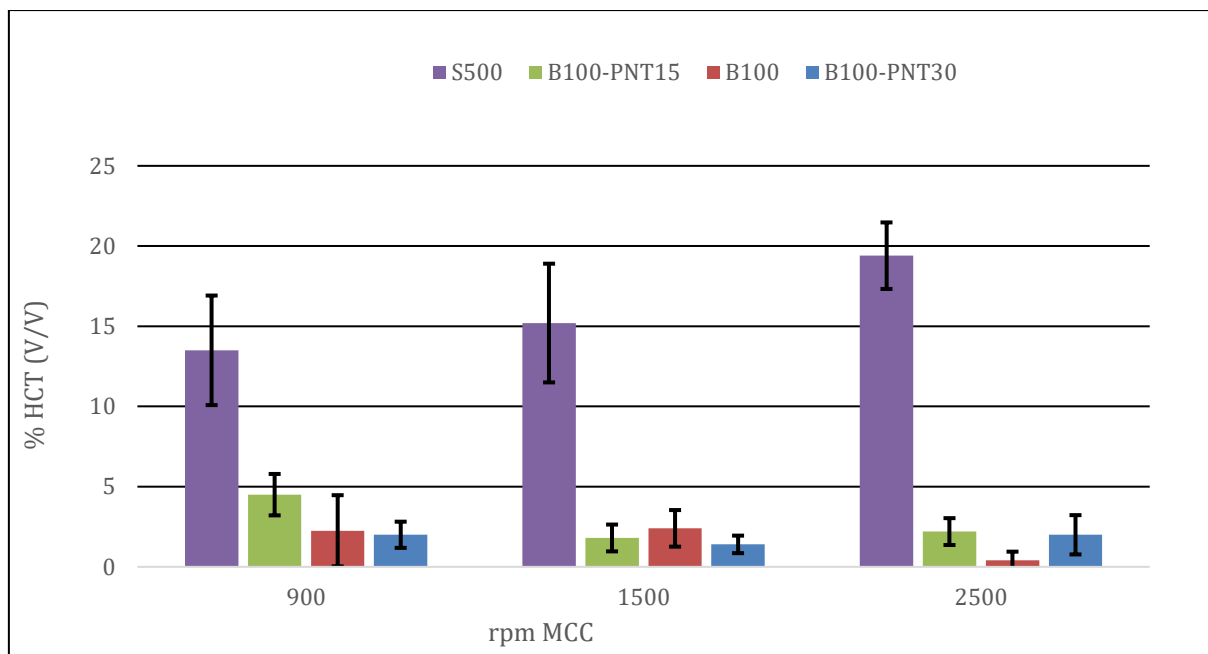


Figura 7 –Emissão de HCT (% v/v) por rotação (rpm) dos combustíveis B100, B100 – PNT 15, B100 – PNT 30 e S 500.

O uso da tecnologia de PNT na produção do biodiesel a partir do óleo residual de fritura reduz os índices de emissões de HCT 13,5±3,41 % para 2±0,82 % em v:v à 900 rpm, de 15,2±3,70 % para 1,4±0,55 % à 1500 rpm, de 19,4±2,07 % para 2±1,22 % à 2500 rpm comparando o uso de S-500 e do B100 - PNT 30, respectivamente.

O baixo índice de 0,4±0,55 HCT % a 2500 rpm no biodiesel B100 sem PNT remete à viscosidade alta do biodiesel produzido por transesterificação pela CQ. A viscosidade alta geral dificuldade em sua fluidez onde o sistema de injeção de combustível provoca uma mistura pobre ou com baixa proporção de combustível na relação ar combustível. A influência do PNT na diminuição dos ácidos graxos saturados e por consequência menor viscosidade no combustível, garante melhor eficiência na combustão (MACHADO, 2018). O resultado de baixo índice de HCT nos combustíveis com uso de PNT remetem à melhor eficiência no uso destes, mas o pico de redução para biodiesel puro sem PNT (B100) descreve baixa eficiência energética pela mistura empobrecida em biocombustível. A utilização de biocombustível mais

viscosos gera baixo rendimento energético e não entregará a potência de eixo e irá elevar consideravelmente as emissões de NO_x (ALAM, 2015).

O menor índice de emissão de HCT foi identificado com o uso de B12 - PNT15 atingindo $0,25 \pm 0,50$ % mostrando a melhor eficiência de queima em 900 rpm (marcha lenta) e melhor tempo de queima para a mistura.

O comportamento do MCC com misturas de biodiesel produzido com PNT e pelo processo de CQ em comparação com o uso do diesel rodoviário, ou petrodiesel, estão apresentados na figura 8 com os valores médios das emissões de HCT % (v:v) nas faixas de 900, 1500 e 2500 rpm. A interferência do uso do plasma promove reduções de índice de HCT (%). Na figura 8 são apresentados os índices de HCT com observação de baixos valores para as misturas com biodiesel produzido com PNT como segue.

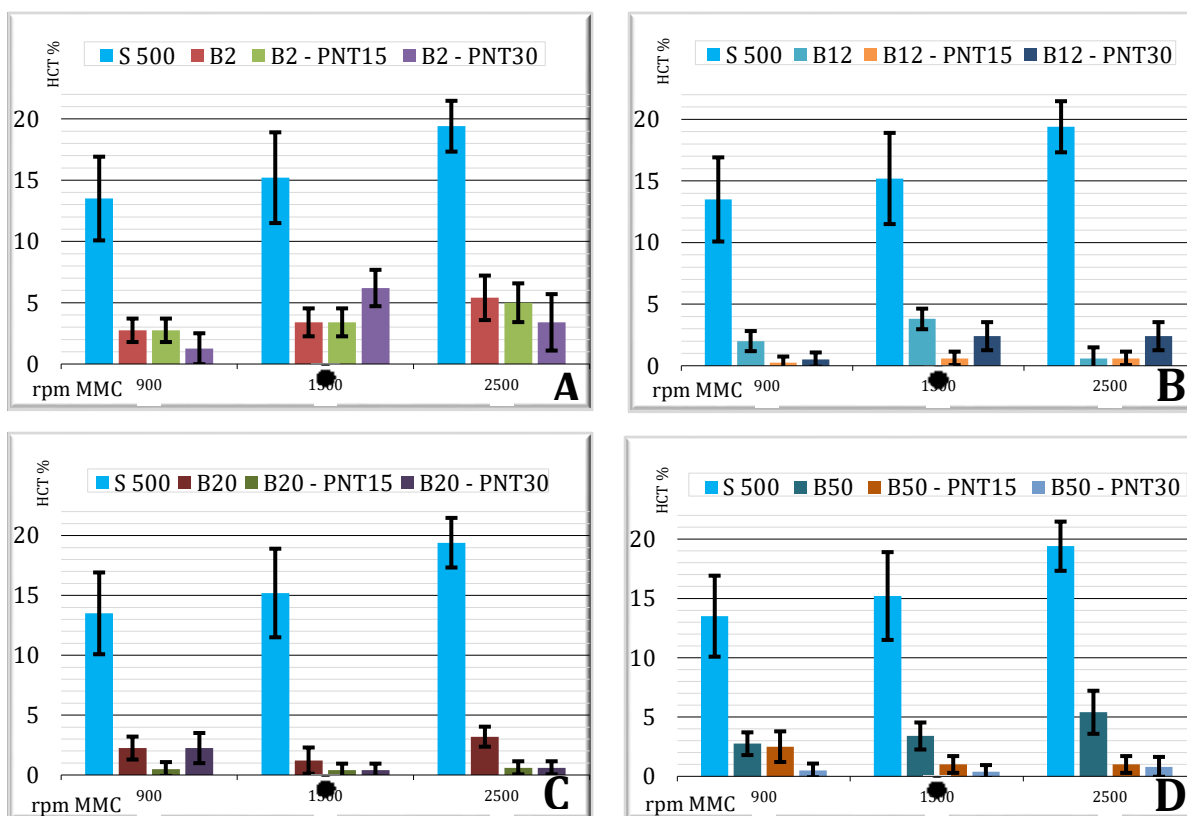


Figura 8 - Emissão de HCT % (v/v) do MCC das misturas biodiesel: diesel na proporção 2% (A); 12% (B); 20% (C) e 50% (D) para biodiesel por CQ, B100 – PNT 15, B 100 – PNT 30 e S-500 em diferentes regimes de rotação (rpm)

A concepção construtiva de um MCC proporciona a entrega de potência em baixas rotações, como destacado por Reis *et al.*, (2013). Resultado de baixa emissão de HCT em baixas rotações se mostraram coerentes em todos as misturas de combustíveis quando comparado com emissões de HCT utilizando S-500.

A resposta do motor ao acionamento do acelerador normalmente aumenta com a demanda de ar e por consequência proporciona ao MCC maior injeção do volume de combustível para garantir a estequiometria e proporção ar/combustível que será favorecida pela pulverização do combustível na câmara promovendo a separação e atomização dos constituintes como descreve Elhalwagy e Zhang (2019) ao escoamento mais fluido proporcionado à injeção de biodiesel para maior eficiência na queima da mistura ar/combustível.

As emissões proporcionadas pelo uso do biodiesel produzido por PNT resultam em níveis muito baixos de HCT e com pouca variação no percentual quando alterada a faixa de rotação. É possível determinar comportamento inverso ao esperado de aumento proporcional à rotação do MCC como ocorrido com B50 – PNT15 com índices de $2,5 \pm 1,3$, $1,0 \pm 0,7$, e $1,0 \pm 0,7$ para 900, 1500 e 2500 rpm, respectivamente. Um comportamento uniforme às misturas de biodiesel produzido com 15 minutos de PNT com S 500 demonstra que este tempo de PNT resulta em misturas com biodiesel a partir de óleo residual de fritura produzido por PNT com melhor eficiência de queima diminuindo os residuais de HCT nos gases de escape do MCC. O biodiesel produzido neste estudo apresenta uma conversão menor em ésteres, o mesmo foi observado no trabalho de Machado (2018) que relata que o biodiesel produzido com a tecnologia PNT também apresentou menor conversão de ésteres em comparação ao biodiesel produzido por CQ. O biocombustível com maior concentração de ésteres pode ser observado em biodiesel aditivado com octanol de 10 a 20% em volume para garantir menores emissões de HC descrito por Mahalingam *et al.* (2018), o que remete a eficácia de maior concentração de ésteres no uso da tecnologia PNT.

3.2.3 Estabilidade do biodiesel obtido a PNT

Os resultados na redução nas emissões de CO e HCT de gases de escape de MCC usando biodiesel obtido pelo processo a PNT originados de óleo residual de fritura, tem notória diferença quando comparado ao combustível S-500 proporcionando grande redução dos

índices de emissões de gases tóxicos, porém quando comparado com o biodiesel por CQ a diferença é bem menor, apesar do biodiesel obtido por PNT apresentar uma menor taxa de conversão em ésteres metílicos, apresenta menores emissões de CO e HCT.

Aditivos sintéticos comerciais como BHT e BHA, comumente utilizados em biodiesel comercial produzido por processo convencional, proporcionam reduções de 23,81% nos índices de HCT nos gases de escape descrito por Kumar, Babu e Kumar, (2018). Este comportamento de redução de CO e HCT nos gases de escape também é observado nos índices de biodiesel com PNT. O resultado remete à condições de antioxição proporcionadas pelo PNT ao biodiesel produzido de óleo residual de fritura.

A presença de oxigênio, comum no biodiesel convencional, garante redução de residuais de HCT por consequência combustão mais eficaz. Investigando o biodiesel obtido por PNT quando analisado os resultados de HCT a 900 rpm para B100 e B100 - PNT30 a redução é de 11% . Na faixa de 1500 rpm, condição intermediária de rotação, a redução de HCT é de 62% para B100 - PNT30. Índices de HCT altos por biodiesel com oxidação e presença ácidos graxos saturados são relatados em trabalho de Oliveira (2017) onde a correção é proporcionada por efeitos antioxidantes pela mistura de petrodiesel em biodiesel convencional. Efeitos similares são observados com emprego da tecnologia PNT em condições de combustão de misturas biodiesel:diesel.

Os índices de CO demonstram redução para biodiesel produzido CQ e o biodiesel produzido por PNT, onde a comparação de B100 e B100 - PNT30, nas rotações de 900 rpm, foi de 10%, e 64% a 2500 rpm, respectivamente. B100 – PNT30 apresenta efeito antioxidativo similares às observadas em biodiesel aditivado com AL-Mg gerando redução de CO de até 66 % comparado a biodiesel de pinão manso sem aditivos (KUMAR, BADU, KUMAR, 2018).

Os resultados de HCT % dos gases de escape do MCC DB 7.0 usando misturas com tratamento PNT de 30 minutos chegou a redução de 75% na faixa de 900 rpm comparando com índices de HCT do S 500. Evidencia comportamento similar a emissões de biodiesel B20 produzido de óleo de palma usando antioxidantes sintéticos BHA e BHT proporcionando reduções acima de 20 % comparando ao biodiesel sem aditivação (KUMAR, BADU e KUMAR, 2018).

4. CONCLUSÕES

A eficácia de redução nas emissões de CO em combustíveis de biodiesel puro obtido pela tecnologia a PNT, em evidência com duração de 30 minutos com PNT, chega a valores de 80% à 48% em relação ao S-500 usados no MCC.

O uso da tecnologia de PNT para produção de biodiesel a partir de óleo residual de fritura, apresentou baixas emissões de HCT (%) e mantém os índices de emissões de HCT com pouca variação nas diferentes faixas de rotação. Comparando o B100 – PNT30 com o S-500 foi observado reduções de 13,5 para 2 em 900 rpm, de 15,2 para 1,4 em 1500 rpm, de 19,4 para 2 em 2500 rpm na emissão de HCT usando o motor DB 7.0.

Analisando os baixos níveis de emissões para CO em 1500 e 2500 rpm para no uso do B50 - PNT30 e estabilidade das emissões quando em aceleração, determina esta mistura como ideal com 122,5 ppm, 94 ppm e 106 ppm de CO nas rotações de 900, 1500 e 2500 rpm respectivamente.

Resultado de baixa emissão de HCT nas baixas rotações se mostraram coerentes em todos as misturas de combustíveis onde a tecnologia PNT foi utilizada na produção do biodiesel.

A redução na emissões de CO e HCT nos gases de escape é observado no biodiesel produzido por PNT. O resultado remete à condições de antioxidação proporcionadas pelo PNT ao biodiesel produzido de óleo residual de fritura.

O biodiesel produzido pela tecnologia de PNT, apesar de apresentar concentrações menores de ésteres metílicos quando comparado com o biodiesel obtido CQ, apresenta uma redução nas emissões de CO e de HCT. Isso é extremamente importante, uma vez que o biodiesel produzido por PNT ocorre em menor tempo e em temperatura ambiente. Porém mais estudos com o biodiesel produzido por PNT são necessários para avaliar a potência, torque, intupimento e consumo.

O rendimento energético dos MCC's aliado a menores emissões de poluentes, mostra a PNT como ferramenta de sustentabilidade e de ganho ambiental para transformação de passivo em prejuízo ambiental na geração de energia e destinação correta de resíduos.

As melhorias presentes em amostras de biocombustíveis tratadas com tecnologia PNT somado ao aumento da proporção de biodiesel:diesel nos combustíveis de MCC's, sugere

maiores estudos em condições de misturas de biocombustíveis e aditivação para melhorias de outros GEE e minimizar efeitos nocivos aos usuários de equipamentos com MCC.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDUL-MAJEED, W. S.; AAL-THANI, G. S.; AL-SABAHI, J. N. Application of Flying Jet Plasma for Production of Biodiesel Fuel from Wasted Vegetable Oil. **Plasma Chemistry and Plasma Processing**, v. 36, n. 6, p. 1517–1531, 2016.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **ANP** Ranp 45 - 2014. 2014.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **ANP** Ranp 30 - 2014. 2014.

ALAM, S. Imece2015-51900 Runner of a Diesel Engine Run on Biodiesel To Improve the Air-Fuel. **International Mechanical Engineering Congress and Exposition IMECE2015** p. 1–7, 2015.

AOAC - Association of Official Analytical Chemists. **Official Methods of analysis of AOAC International**. 18. ed. Washington: AOAC, 2005.

AYDIN, S.; SAYIN, C.; ALTUN, Ş.; AYDIN, H. Effects of thermal barrier coating on the performance and combustion characteristics of a diesel engine fueled with biodiesel produced from waste frying cottonseed oil and ultra-low sulfur diesel. **International Journal of Green Energy**, v. 13, n. 11, p. 1102–1108, 2016.

AYDIN, S.; SAYIN, C.; AYDIN, H. Investigation of the usability of biodiesel obtained from residual frying oil in a diesel engine with thermal barrier coating. **Applied Thermal Engineering**, 2015.

BRASIL. MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **MME-EPE Balanço Energético Nacional 2019**. p. 303, 2019.

BRITO, F. D. O.; Desenvolvimento de Usina de Produção de Biodiesel a partir de óleo de Fritura Usando Simuladores de Processo: Aspectos Operacionais. **Dissertação de Mestrado**. Pós-Graduação em Engenharia Civil. Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Ceará, 2013

BUCHORI, L.; ISTADI, I.; PURWANTO, P. Advanced chemical reactor technologies for biodiesel production from vegetable oils - A review. **Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis**, v. 11, n. 3, p. 406–430, 2016.

_____. Effect of voltages on performance of hybrid catalytic-plasma reactor for biodiesel synthesis over 5%K₂O/CaO–ZnO catalyst. **Advanced Science Letters**, v. 23, n. 6, p. 5595–5597, 2017.

CANAKCI, M. The potential of restaurant waste lipids as biodiesel feedstocks. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 1, p. 183–190, 2007.

CANCELLI, D. M.; DIAS, N. L. BRevê: Uma metodologia objetiva de cálculo de emissões para a frota brasileira de veículos. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 19, p. 13–20, 2014.

ÇETINKAYA, M.; ULUSOY, Y.; TEKİN, Y.; KARAOSMANOĞLU, F. Engine and winter road test performances of used cooking oil originated biodiesel. **Energy Conversion and Management**, v. 46, n. 7–8, p. 1279–1291, 2005.

CORSINI, M. S.; JORGE, N. Estabilidade oxidativa de óleos vegetais utilizados em frituras de mandioca palito congelada. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. Campinas, v. 26, n. 1, p. 27-32, 2006.

CUBAS, A. L. V.; MACHADO, M. M.; PINTO, C. R. S. C.; MOECKE, E. H. S.; DUTRA, A. R. A. Biodiesel production using fatty acids from food industry waste using corona

discharge plasma technology. **Waste Management**, v. 47, p. 149–154, 2016.

Diwakar, B. T.; Dutta, P. K.; Lokesh, B. R.; Naidu, K. A.; Physicochemical Properties of Garden Cress (*Lepidium sativum* L.) **Seed Oil J. Am. Oil. Chem. Soc.** 87, p. 539–548, 2010.

ELHALWAGY, M.; ZHANG, C. A Proposed Biodiesel Combustion Kinetics Based on the Computational Fluid Dynamics Results in an Ignition Quality Tester. **Journal of Energy Resources Technology, Transactions of the ASME**, v. 141, n. 8, p. 1–13, 2019.

FRIDMAN, A. Plasma chemistry. **Plasma Chemistry**, v. 9780521847, p. 1–978, 2008.
ISTADI, I.; YUDHISTIRA, A. D.; ANGGORO, D. D.; BUCHORI, L. Electro-catalysis system for biodiesel synthesis from palm oil over Dielectric-Barrier Discharge plasma reactor. **Bulletin of Chemical Reaction Engineering and Catalysis**, v. 9, n. 2, p. 111–120, 2014.

KUMAR, M. V.; BABU, A. V.; KUMAR, P. R. The impacts on combustion, performance and emissions of biodiesel by using additives in direct injection diesel engine. **Alexandria Engineering Journal**, v. 57, n. 1, p. 509–516, 2018.

MACHADO, M. DE M.; CONVERSÃO DE ÓLEO VEGETAL RESIDUAL EM BIODIESEL ATRAVÉS DA TECNOLOGIA DE PLASMA: Avaliação do potencial de sustentabilidade do processo - Tese (doutorado) - **Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental**. Florianópolis, 2018.

MAHALINGAM, A.; DEVERAJAN, Y.; RADHAKRISHNAN, S.; VELLAIYAN, S.; NAGAPPAN, B.. Emissions analysis on mahua oil biodiesel and higher alcohol blends

in diesel engine. Alexandria University - **Alexandria Engineering Journal** - V.57, 4, P. 2627-2631, 2018.

MELO, M. A. R. Avaliação dos parâmetros de biodiesel e blends durante o armazenamento. 2014. 90 f. **Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal da Paraíba**, João Pessoa, 2014.

MIRANDA, G. R. DE.; LISBOA, H. DE M.; MEIER, H. F.; VIEIRA, M. V.; HARTMANN, E. M. 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. **REVISTA DE CIÊNCIAS AMBIENTAIS**, Canoas, v.7, n.2, p. 33-43, 2013 / ISSN 1981-8858.

MOECKE, E. H. S.; FELLER, R.; SANTOS, H. A. DOS; MACHADO, M. DE M.; CUBAS, A. L. V.; DUTRA, A. R. DE A.; SANTOS, L. L. V.; SOARES, S. R. Biodiesel production from waste cooking oil for use as fuel in artisanal fishing boats: Integrating environmental, economic and social aspects. **Journal of Cleaner Production**, v. 135, p. 679–688, 2016.

OLIVEIRA, K. G. DE. Obtenção de antioxidantes naturais e aplicação em misturas de diesel e biodiesel sintetizado a partir das oleaginosas de soja e algodão. **UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE INSTITUTO DE QUÍMICA**. PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA. Dissertação de Mestrado. Natal/RN, 2017.

PUHAN, S.; VEDARAMAN, N.; SANKARANARAYANAN, G.; RAM, B. V. B. Performance and emission study of Mahua oil (madhuca indica oil) ethyl ester in a 4-stroke natural aspirated direct injection diesel engine. **Renewable Energy**, v. 30, n. 8, p. 1269–1278, 2005.

REIS, E. F.; CUNHA, J. P. B.; MATEUS, D. L. S.; DELMOND, J. G.; COUTO, R. F. Desempenho e emissões de um motor-gerador ciclo diesel sob diferentes concentrações de biodiesel de soja. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. v. 2013, n. 62, p. 565–571, 2013.

SALGADO JUNIOR, A. P.; PIMENTEL, L. A. DOS S.; OLIVEIRA, M. M. B. DE; NOVI, J. C. O Impacto Nas Variações Das Matrizes Energéticas E Uso Da Terra: Estudo Sobre a Eficiência Ambiental Do G20. **REAd. Revista Eletrônica de Administração (Porto Alegre)**, v. 23, n. 2, p. 306–332, 2017.

UNITED NATIONS. Transformando Nosso Mundo: **A Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável**. a/Res/70/1, p. 1–49, 2015.

ULUSOY Y, ALIBAŞS K. Technological and economical investigation of usage of biodiesel as an alternative fuel. **J Fac Agric, Uludag University**; 16(1). 2002.

VAN GERPEN JH. Biodiesel processing and production. **Fuel Process Technol** 86:1097–107. 2005.

VOLZ, M. D. A. et al. Comportamento da esterificação de ácidos graxos livres óleo de soja. In: **CONGRESSO LATINOAMERICANO DE ÓLEOS E GORDURAS**, 12. Florianópolis. Anais... Florianópolis, 2000.

YUAN, X., et al. Optimization of conversion of waste rapeseed oil with high FFA to biodiesel using response surface methodology. **Renewable Energy**, v. 33, p. 1678–1684, 2005.