



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE
DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO EM ENGENHARIA
QUÍMICA



Adição de nanopartículas para redução de emissões de poluentes em motores a combustão interna dois tempos

Autor: Sofia Fogaça Soubhia

Orientador: André Rodrigues Muniz

Autor: Sofia Fogaça Soubhia

Adição de nanopartículas para redução de emissões de poluentes

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à COMGRAD/ENQ da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como parte dos requisitos para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química

Orientador: André Rodrigues Muniz

Banca Examinadora:

Professor Dr. Pedro Juarez Melo, UFRGS

Professora Dra Débora Jung Luvizetto Faccin, UFRGS

Porto Alegre

2023

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer aos meus pais, Andrea e Celso, por sempre ter me apoiado desde a escolha de curso até a duração de toda a minha graduação.

Ao meu orientador, Prof. Dr. André Rodrigues Muniz pela disponibilidade e auxílio durante a confecção do trabalho e ao Prof. Dr. Fabiano Bernardi pelo auxílio na parte experimental e utilização do laboratório para a realização dos experimentos.

E por fim, agradeço aos meus amigos e colegas de curso Betyna Selau, Douglas Alves, Felipe Duarte, Fernanda Fróis, Flávia Heine, Gabriela Fardo, Isabella Bertolini e Rodrigo Ogando por estarem presentes durante todos os momentos.

RESUMO

Tendo em vista os efeitos negativos ocasionados pela emissão de gases poluentes proeminentes da combustão em máquinas e motores, principalmente se tratando das mudanças climáticas, essa discussão se torna um assunto relevante para diversos países, os quais aprovam legislações que visam diminuir os limites permitidos. Neste trabalho de conclusão, buscou-se atingir uma redução dos níveis de emissão de poluentes (CO, NO_x e hidrocarbonetos) de um motor a combustão dois tempos de uma máquina motorizada. Para tanto, se utilizou nanopartículas de óxido de alumínio e óxido de cério, com o objetivo de testar a eficácia dos seus mecanismos de atuação distintos, uma vez que a alumina foca no aumento do calor de combustão do sistema e a céria na doação de oxigênio por intermédio da sua vacância. Além disso, se trabalhou com dois tipos de meios de contato para maximizar as chances de sucesso da aplicação: o primeiro como um aditivo no óleo lubrificante e o segundo como filme de recobrimento no silenciador do motor. Como resultado se obteve uma redução no nível de monóxido de carbono em 9,72% quando se utilizou óxido de alumínio como aditivo e se obteve uma diminuição no nível do óxido de nitrogênio em 15,12%, ao utilizar-se o óxido de cério. Visando se obter uma melhor análise dos resultados e predição de valores futuros se utilizou um planejamento de experimento fatorial utilizando-se do software Minitab. A nível acadêmico, esse trabalho contribui com o estudo da tecnologia proposta em motores dois tempos, pela utilização do óleo lubrificante como um meio carregador das nanopartículas e pela formação do filme recobridor no silenciador do motor.

Palavras-chave: emissões, poluentes nanopartículas, óxido de alumínio, óxido de cério

ABSTRACT

In view of the negative effects caused by the emission of prominent polluting gases from combustion in machines and engines, especially when it comes to climate change, this discussion becomes a relevant subject for several countries, which approve legislation that aims to reduce the permitted limits. In this conclusion paper, we sought to achieve a reduction in the emission levels of pollutants (CO, NO_x and hydrocarbons) from a two-stroke combustion engine of a motorized machine. For this purpose, nanoparticles of aluminum and cerium oxide were used, with the aim of testing the effectiveness of their different mechanisms of action, since alumina focuses on increasing the heat of combustion of the system and ceria on oxygen donation through its vacancy. In addition, two types of contact media were used to maximize the application's chances of success: the first as an additive in lubricating oil and the second as a coating film on the engine muffler. As a result, a reduction in the level of carbon monoxide of 9,72% was obtained when using aluminum oxide as an additive and a decrease in the level of nitrogen oxide of 15,12% was obtained when using cerium oxide. In order to obtain a better analysis of the results and prediction of future values, a factorial experiment planning was used using the Minitab software. At an academic level, this work contributes to the study of the proposed technology in two-stroke engines, by using lubricating oil as a carrier medium for nanoparticles and by making a coating film on the engine muffler.

Keywords: *emissions, pollutants, nanoparticles, aluminum oxide, cerium oxide*

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema de funcionamento de um motor dois tempos	5
Figura 2: Diagrama dos mecanismos de aprimoramento da combustão das nanopartículas de óxido de alumínio	8
Figura 3: Diagrama ilustrando os mecanismos envolvidos na formação de CO ₂ na superfície das nanopartículas de óxido de cério	9
Figura 4: Diagrama da bancada de testes de emissão	15
Figura 5: Amostras de óleo lubrificante antes e depois da adição das nanopartículas de óxido de cério padrão	17
Figura 6: Espectros de UV Vis obtidos nos testes de diluição	18
Figura 7: Espectros de UV Vis da avaliação da estabilidade da dispersão	19
Figura 8: Velocidades de escoamento do fluxo de ar no silenciador	20
Figura 9: Efeito da adição das nanopartículas em emissões de CO e NO _x	21
Figura 10: Gráfico de Pareto dos efeitos para emissão de CO (%)	23
Figura 11: Gráfico de Pareto dos efeitos para emissão de NO _x (ppm)	23

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Concentrações das diluições testadas	12
Tabela 2: Procedimento de confecção do filme de recobrimento	13
Tabela 3: Testes de emissão de poluentes	16

SUMÁRIO

Agradecimentos	ii
Resumo	iii
Abstract	iv
Lista de Figuras	v
Lista de Tabelas	vi
1. Introdução	1
2. Revisão Bibliográfica	4
2.1 Formação de poluentes durante as reações de combustão	4
2.2 Motor a combustão interna de dois tempos	4
2.3 Silenciador no motor a combustão interna de dois tempos	6
2.4 Nanopartículas de óxidos metálicos	7
3. Materiais e métodos	11
3.1 Materiais	11
3.2 Testes de dispersão e estabilidade	11
3.3 Confeção do filme de recobrimento do silenciador	12
3.4 Testes de emissão	14
4. Resultados e discussão	17
4.1 Testes de dispersão e estabilidade	17
4.2 Simulação de fluxo de ar no silenciador	20
4.3 Testes de emissão	20
4.4 Projeto de experimento	22
5. Conclusões e trabalhos futuros	25

1 Introdução

Os gases de efeito estufa, incluindo dióxido de carbono, monóxido de carbono, metano e óxido nitroso, são os principais contribuintes para a mudança climática, e seu impacto no meio ambiente é significativo e de longo alcance (SOLOMON, et.al, 2007). O acúmulo de gases de efeito estufa na atmosfera da Terra retém o calor, levando a uma série de impactos ambientais, sendo que o clima da Terra já aqueceu aproximadamente 1,1 °C acima dos níveis pré-industriais, e espera-se que essa tendência de aquecimento continue, a menos que sejam tomadas medidas efetivas e sustentáveis para reduzir as emissões de gases de efeito estufa.

Um dos impactos mais evidentes dos gases poluentes é o aumento das temperaturas na Terra. Esse fenômeno é particularmente preocupante, pois pode levar ao derretimento de geleiras e gelo marinho, aumento do nível do mar e ondas de calor mais frequentes e intensas. Além disso, a mudança climática está causando impactos importantes nos ecossistemas, incluindo mudanças no calendário de eventos sazonais, como floração e migração, e mudanças na distribuição geográfica das espécies (SOLOMON, et.al, 2007). Ademais, se destacam os impactos econômicos significativos, incluindo danos à infraestrutura e à propriedade, perda de produtividade agrícola e aumento dos custos de saúde devido a ondas de calor e outros impactos à saúde relacionados ao clima (WHO, 1999).

No geral, o impacto dos gases de efeito estufa no meio ambiente é visível e requer ações urgentes para reduzir as emissões e mitigar os impactos das mudanças climáticas. É imperativo que todas as partes interessadas, incluindo governos, empresas e indivíduos, tomem medidas concentradas e coordenadas para enfrentar este desafio global premente.

Em vista dessa problemática, diversos países firmaram acordos que visaram a aprovação de legislações para regulamentar os níveis de emissões desses gases poluentes provenientes principalmente da combustão de motores que utilizam combustíveis fósseis. A União Europeia estabeleceu uma meta para reduzir as emissões de gases de efeito estufa em pelo menos 55% abaixo dos níveis de 1990 até 2030 (TSIROPOULOS, et.al, 2020). Esse objetivo está consagrado no Quadro de Clima e Energia 2030, também tendo sido denominado de Objetivo 55, e inclui foco em energia renovável e eficiência energética. Assim, foram implementados regulamentos para reduzir as emissões de gases de efeito estufa de setores específicos, como transporte e agricultura. Por exemplo, se estabeleceram padrões de emissões para carros e veículos comerciais leves e implementaram-se medidas para reduzir as emissões de gases fluorados usados em sistemas de refrigeração e ar condicionado (TSIROPOULOS, et.al, 2020).

Atualmente, a lei em vigor para o fornecimento de equipamentos emissores de gases poluentes no continente europeu é a EURO5. Esta lei visa controlar e reduzir principalmente os gases de dióxido de carbono (CO₂), monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrogênio (NO_x) e de material particulado que são expulsos pelos motores de combustão interna, independente da potência emitida (FONTARAS et al., 2014).

No Brasil, atualmente não se tem uma regulamentação das emissões por máquinas motorizadas que possuem potência inferior a 19 kW (BRASIL, 2011). No entanto, segundo dados extraídos do Sistema de Estimativa de Emissões de Gases de Efeito Estufa (SEEG), nos últimos 10 anos no Brasil, a queima de óleos combustíveis em áreas de atuação de ferramentas motorizadas gerou uma média anual de 1,5 milhão de toneladas de CO₂ (SEEG, 2022).

Dessa forma, a regulamentação das emissões dos gases poluentes em motores a combustão dois tempos presentes em máquinas motorizadas, se torna um foco necessário principalmente para o comércio desses equipamentos no mercado europeu. Os fabricantes que não se adequarem a legislação, poderão receber sanções e até mesmo perder a licença de comercialização dos seus produtos (ICCT, 2016).

Uma das estratégias utilizadas para minimizar as emissões é a utilização de catalisadores químicos que interferem nas reações de liberação dos poluentes que estão sendo gerados. Os catalisadores químicos são amplamente utilizados para mitigar a emissão de poluentes dos processos de combustão, sendo desenvolvidos diversos tipos de mecanismos para esse fim. Os catalisadores mais comumente usados incluem a Redução Catalítica Seletiva (SCR), o Catalisador de Oxidação Diesel (DOC), o Catalisador de Três Vias (TWC), a Armadilha Lean NO_x (LNT) e o Filtro Catalisado de Partículas Diesel (CDPF) (PRASAD, 1984).

Os sistemas SCR utilizam um catalisador composto de óxidos metálicos, como vanádio, titânio ou tungstênio, para converter óxidos de nitrogênio (NO_x) em nitrogênio e água. Os DOCs, por outro lado, utilizam catalisadores feitos de platina ou paládio para oxidar monóxido de carbono (CO) e hidrocarbonetos (HC) emitidos por motores a diesel. Os TWCs, que são usados em motores a gasolina, contêm uma combinação de catalisadores de platina, paládio e ródio para reduzir as emissões de CO, NO_x e HC. Os LNTs são usados para reduzir as emissões de NO_x de motores de queima pobre, prendendo o NO_x em condições pobres e liberando-o em condições ricas, onde pode ser convertido em nitrogênio e água. Finalmente, os CDPFs usam uma combinação de catalisadores de platina e paládio para capturar e oxidar as emissões de material particulado (PM) do diesel (PRASAD, 1984).

Tendo em vista a otimização dos catalisadores químicos, principalmente os que utilizam óxidos metálicos como meio ativo, uma técnica empregada é o uso desses componentes na forma nanoparticulada. Esta é utilizada como aditivo em combustíveis principalmente pelas suas características de aprimorar as propriedades dos combustíveis e reduzir os níveis de poluentes (ABDEL- REHIM; AKL, 2016). O impacto das nanopartículas na combustão está relacionado com a sua tendência de armazenar energia na sua superfície, a sua alta capacidade catalítica, reduzido ponto de fusão e baixa temperatura de síntese, assim como maior densidade quando comparado com diâmetros maiores do mesmo material (YETTER, 2009).

O aumento na razão entre a área de superfície e o volume em nanomateriais, afeta tanto as propriedades das partículas isoladas quanto sua interação com outros sistemas. A elevada área superficial é um fator crítico no desempenho de catalisadores e eletrodos, permitindo a melhoria no desempenho de tecnologias tais como as células de combustível e baterias. A área de superfície elevada de nanopartículas também

resulta numa série de interações entre os materiais misturados em nanocompósitos, levando a propriedades especiais, tais como aumento da força e/ou aumento da resistência química/térmica (MAMANI, 2009).

Em relação ao presente trabalho, tem-se como objetivo a realização de testes experimentais que visam aferir a hipótese de redução dos níveis de emissões de poluentes, principalmente monóxido de carbono (CO), óxido de nitrogênio (NOx) e hidrocarbonetos (HC), em um motor a combustão dois tempos presente em uma ferramenta motorizada, por meio da adição de nanopartículas de óxidos metálicos. Para isso serão utilizados dois tipos de óxidos, alumina e céria, os quais cada um possui um mecanismo de atuação distinto. Devido a impossibilidade de as empresas fabricantes de máquinas motorizadas realizarem modificações diretamente no combustível, se decidiu efetuar a aditivação no óleo lubrificante como meio carregador das nanopartículas. Outro meio de contato a ser testado é a formação de um filme recobridor no silenciador do motor contendo os óxidos metálicos, visando aumentar a probabilidade de sucesso da aplicação. O trabalho contextualizou o funcionamento de um motor a combustão interna dois tempos, as reações de combustão e o funcionamento do silenciador, além do papel das nanopartículas de óxidos metálicos como catalisadores dessas reações químicas. Em seguida foram explicados os materiais utilizados e os métodos dos testes de dispersão e estabilidade do óleo lubrificante aditivado, da confecção do filme sobre o silenciador e os testes de emissões.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Formação de poluentes durante as reações de combustão

A combustão é um processo químico que gera energia na forma de calor e luz pela reação de uma fonte de combustível com um agente oxidante, geralmente o oxigênio. No entanto, o processo de combustão também produz poluentes nocivos devido às complexas reações químicas que ocorrem entre o combustível e o agente oxidante (HEYWOOD, 2018). Várias reações ocorrem durante a combustão que contribuem para a formação de poluentes, incluindo:

1. Monóxido de Carbono (CO): A formação de CO durante a combustão é resultado de uma combustão incompleta quando não há oxigênio suficiente para reagir completamente com o combustível. O carbono no combustível reage com o oxigênio para formar CO₂, mas a reação é interrompida antes da conclusão, levando à formação de CO (ISMAIL, 2016).

2. Óxido de Nitrogênio (NO_x): A alta temperatura da câmara de combustão faz com que o nitrogênio e o oxigênio reajam e formem NO_x. A formação de NO_x é estimulada pela presença de compostos nitrogenados no combustível e pela elevada concentração do nitrogênio no ar e altas temperaturas de combustão (ISMAIL, 2016).

3. Material particulado (PM): PM é formado quando o carbono e outros produtos de combustão condensam e criam pequenas partículas sólidas que são emitidas para a atmosfera. A formação de PM ocorre principalmente durante a combustão incompleta ou quando o combustível é queimado a baixas temperaturas (ISMAIL, 2016).

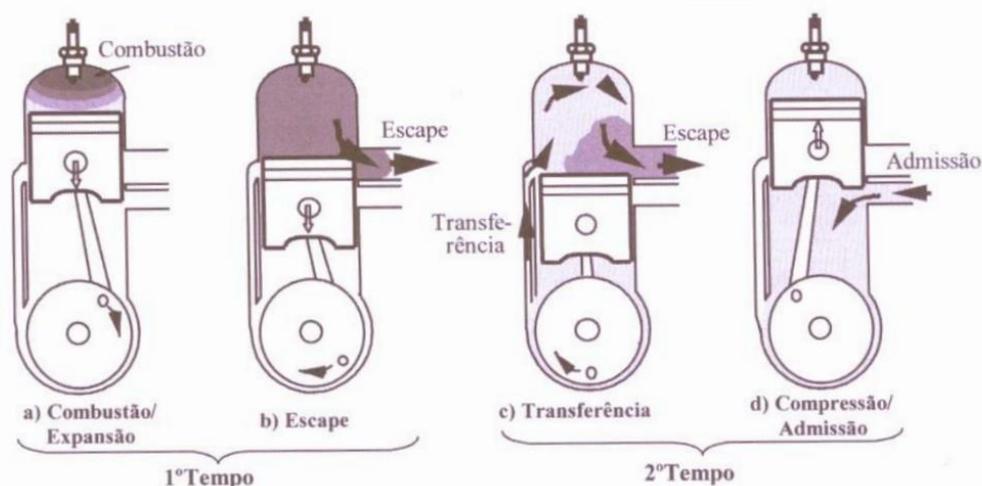
No geral, a formação de poluentes durante a combustão é um fenômeno complexo que é influenciado por vários fatores, incluindo tipo de combustível, temperatura de combustão e concentração de oxigênio. É crucial regular estes fatores para minimizar a produção de poluentes e mitigar o impacto ambiental dos processos de combustão.

2.2 Motor a combustão interna de dois tempos

Um motor de dois tempos é um tipo de motor de combustão interna comumente utilizado em pequenas máquinas, como motosserras, roçadeiras, bicicletas motorizadas e alguns pequenos barcos. Sua denominação oriunda do fato de completar um ciclo de operações em apenas dois golpes do pistão, em comparação com um motor de quatro tempos.

Nesse tipo de motor, a mistura ar-combustível é aspirada para dentro do cilindro durante o primeiro curso (chamado de admissão) à medida que o pistão se move para baixo. Durante o segundo curso (chamado de compressão), o pistão se move de volta para comprimir a mistura ar-combustível. Em seguida, uma vela de ignição inflama a mistura, causando uma explosão que empurra o pistão para baixo novamente (o curso de expansão). À medida que o pistão sobe novamente, ele empurra os gases de escape para fora do cilindro (o curso de escape) (BRUNETTI, 2018). Esse procedimento pode ser melhor observado de acordo com a Figura 1.

Figura 1 – Esquema de funcionamento de um motor dois tempos



Fonte: (MARTINS, 2016)

Uma das vantagens de um motor de dois tempos é que ele é mais simples e mais leve do que um motor de quatro tempos, porque tem menos partes móveis. No entanto, eles são menos eficientes e emitem uma quantidade maior de gases poluentes. Isso ocorre principalmente porque parte da mistura ar-combustível e gases de escape não são totalmente expelidos do cilindro durante o curso de exaustão, e se misturam com a mistura ar-combustível que entra (MARTINS, 2016). Outros motivos para esse aumento no nível de poluentes seriam os seguintes:

1. Combustão incompleta: Os motores de dois tempos não têm válvulas de admissão e escape separadas como os motores de quatro tempos. Em vez disso, as portas de admissão e escape são descobertas e cobertas pelo pistão conforme ele se move para cima e para baixo no cilindro. Isso significa que parte da mistura de combustível e ar

não é totalmente queimada durante o processo de combustão, levando a níveis mais altos de hidrocarbonetos não queimados no escapamento.

2. Óleo lubrificante: Os motores de dois tempos exigem que um óleo lubrificante seja misturado ao combustível. Esse óleo é queimado junto com o combustível, o que aumenta a quantidade de material particulado e outros poluentes no escapamento.

3. Baixa eficiência de combustível: Os motores de dois tempos são menos eficientes em termos de combustível do que os motores de quatro tempos, o que significa que eles queimam mais combustível para produzir a mesma quantidade de energia. Isso resulta em maiores emissões de monóxido de carbono (CO) e óxidos de nitrogênio (NOx)

4. Carburacão: Os motores de dois tempos usam um carburador para misturar o combustível com o ar. Isso pode levar a uma mistura de combustível desigual e resultar em maiores emissões de poluentes (NUTI, 1998).

Para reduzir as emissões dos motores de dois tempos, os modernos motores são equipados com tecnologias como injeção direta de combustível, recirculação dos gases de escape e conversores catalíticos. Essas tecnologias podem reduzir as emissões de poluentes como hidrocarbonetos, monóxido de carbono e óxidos de nitrogênio. Além disso, a manutenção adequada do motor, como a limpeza do filtro de ar e a mistura correta do combustível, também pode ajudar a reduzir as emissões (BRAUN, et.al, 2004).

2.3 Silenciador no motor a combustão interna de dois tempos

Um silenciador de motor é um componente integrante do sistema de escape de um veículo que serve para atenuar o ruído gerado pelo motor durante a expulsão dos gases de escape. O silenciador normalmente compreende uma série de câmaras ou tubos que contêm materiais de absorção de som, como fibra de vidro ou lã de aço, que dissipam as ondas sonoras criadas pelo motor à medida que passam pelo silenciador (GUPTA, MISHRA, 2019).

Além de sua função de redução de ruído, o silenciador é crucial para regular o fluxo de gases de escape para fora do motor. Ele contém defletores ou divisórias que causam turbulência no fluxo de exaustão, o que ajuda a desacelerar os gases. Isso serve para diminuir o ruído produzido pelo motor e melhorar a eficiência do motor, criando contrapressão, o que pode afetar positivamente o desempenho do motor (GUPTA, MISHRA, 2019).

Em um motor de dois tempos, devido às suas características operacionais, o design e a funcionalidade do silenciador apresentam algumas diferenças. Os motores de dois tempos, que operam em um ciclo de combustão alternativo, produzem uma frequência maior de pulsos de escape e, portanto, emitem mais ruído do que os motores de quatro tempos. Conseqüentemente, o silenciador para um motor de dois tempos é fabricado para absorver e dissipar as ondas sonoras de frequência mais alta do que as produzidas pelos motores de quatro tempos (BLAIR, 1996).

Outro fator que distingue os silenciosos dos motores de dois tempos daqueles dos motores de quatro tempos é a necessidade de manter uma contrapressão específica no sistema de escapamento para facilitar o desempenho ideal do motor. Portanto, os silenciadores destinados ao uso em motores de dois tempos são projetados para criar contrapressão impedindo o fluxo de gases de escape. Essa pressão promove o efeito de limpeza no motor, essencial para a operação eficiente dos motores de dois tempos (BLAIR, 1996).

Além disso, o silenciador para determinados motores de dois tempos pode incorporar uma câmara de expansão em seu projeto. A câmara de expansão é projetada para amplificar o volume do sistema de escapamento, melhorando assim o efeito de limpeza e aumentando a potência do motor (BLAIR, 1996).

Em resumo, o silenciador do motor em um motor de dois tempos é o principal responsável por reduzir o ruído, regular o fluxo de escape, criar contrapressão e melhorar o desempenho do motor.

2.4 Nanopartículas de óxidos metálicos

Nanopartículas são compostos cujo diâmetro se configura como tipicamente menor de que 100 nanômetros. Quando os óxidos metálicos são transformados em nanopartículas, eles podem exibir propriedades catalíticas únicas devido à sua alta relação entre área de superfície e volume. Isso se deve ao fato de que os átomos na superfície participam de todas as interações físicas e químicas do material com o meio no qual ele está inserido (MAMANI, 2009).

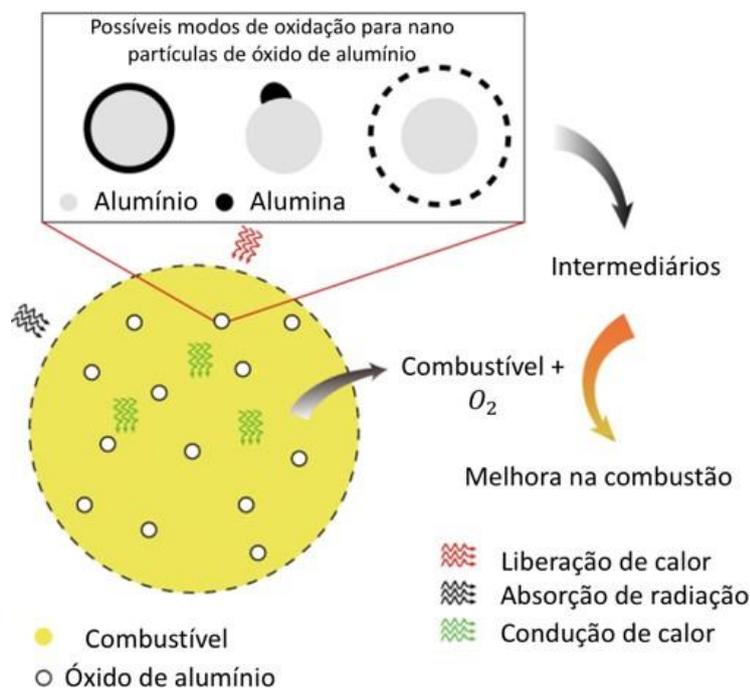
A introdução de um catalisador no sistema proporciona um novo percurso reacional energeticamente mais favorável, o que se traduz geralmente por uma diminuição da energia de ativação, com o conseqüente aumento de velocidade da reação. Generalizando, um catalisador aumenta a velocidade de uma reação sem ser consumido no processo. Dessa forma, as nanopartículas de óxido metálico podem atuar como catalisadores, exibindo propriedades catalíticas únicas devido à sua alta relação entre área de superfície e volume e tamanho pequeno. Essas propriedades os tornam úteis como catalisadores em uma ampla gama de processos industriais e ambientais (MAMANI, 2009).

Devido à sua entalpia de combustão volumétrica relativamente grande, e abundantes reservas na crosta terrestre, o óxido de alumínio tem sido amplamente utilizado como aditivos em propelentes sólidos para melhorar sua eficiência (WU, et.al, 2021). Utilizando como parâmetro o tempo de ignição do combustível, pode-se afirmar que a adição de nanopartículas de óxido de alumínio reduz significativamente o atraso no início da ignição (ALLEN, et.al, 2011).

A melhoria de combustão observada após a adição do óxido de alumínio é devido ao aumento da absorção do calor radiativo, que promove a evaporação, à geração de calor devido a combustão e ao efeito catalítico na decomposição de hidrocarbonetos (WU, et.al, 2021). Esse mecanismo é ilustrado na Figura 2.

O potencial de diminuição na combustão de poluentes da solução proposta também foi observado. Um estudo experimental foi realizado com o intuito de observar o efeito das nanopartículas de óxido de alumínio como aditivo no diesel, sendo duas concentrações testadas, de 0,1% e 0,5% em massa. Foi observado uma redução significativa nos níveis de HC e CO₂ emitidos, atingindo um máximo de 25% e 32,8% respectivamente para o teor máximo adicionado. Também se observou que o consumo de combustível diminuiu em cerca de 31% e a eficiência térmica aumentou em cerca de 39% (ABDEL- REHIM; AKL, 2016).

Figura 2 – Diagrama dos mecanismos de aprimoramento da combustão das nanopartículas de óxido de alumínio



Fonte: Adaptado de (WU, et.al, 2021)

O efeito catalítico do óxido de cério também foi testado via aplicação de filme sobre o pistão automotivo. As principais reações que ocorrem neste catalisador são a oxidação do CO, diminuição do CO₂ e a redução do NO_x. Dessa forma, foram realizados testes de bancada em motores quatro tempos utilizando gasolina como combustível. Para regime estacionário entre 2000 rpm e 3500 rpm, se obteve uma redução das emissões de CO em 17%, e para o NO_x foi observado 8,8% de redução (MAMANI, 2009).

3 Materiais e Métodos

3.1 Materiais

Dois tipos de nanopartículas foram escolhidas, com o objetivo de avaliar dois tipos diferentes de mecanismos de atuação nas reações de combustão. Enquanto o óxido de alumínio promove a geração de calor devido ao intenso potencial calorífico da partícula, o óxido de cério permite a doação de oxigênio por meio das vacâncias presentes em sua estrutura.

O óxido de alumínio utilizado foi adquirido da empresa Sigma-Aldrich e possui um tamanho médio de partícula menor do que 50 nm, segundo análises de microscopia de transmissão óptica (TEM) realizada pelo fabricante, e sua massa molar é de 101,96 g/mol.

Em relação ao óxido de cério, foram selecionadas duas amostras diferentes. Para os testes de dispersão e estabilidade foram utilizadas nanopartículas adquiridas da empresa Sigma Aldrich com um tamanho médio menos do que 50 nm, com massa molar de 172,11 g/mol e 99,95% de pureza. Em relação aos testes de emissões foram utilizadas nanopartículas sintetizadas no Laboratório de Física de Nanoestruturas do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, as quais continham um diâmetro médio de 2 nm, uma área superficial média de $138 \text{ m}^2/\text{g}$ e um volume de poros de aproximadamente $0,052 \text{ cm}^3/\text{g}$. As propriedades referentes as partículas sintetizadas mostram-se com maior potencial de redução em relação a adquirida, porém estas foram selecionadas para os testes de dispersão tendo em vista a sua fácil disponibilidade de utilização e por terem maior diâmetro, configurariam um cenário de mais difícil dispersão.

3.2 Testes de dispersão e estabilidade

A fim de garantir a homogeneidade da dissolução das nanopartículas adicionadas no solvente orgânico, sendo este o óleo lubrificante do motor, foram realizados experimentos para verificar a estabilidade da mistura por um tempo mínimo. Assim, foi preparada uma mistura contendo 10 ml de óleo e 0,05g de nanopartículas de óxido de cério padrão, o qual tinha um diâmetro de partícula maior do que o óxido sintetizado que seria posteriormente utilizado nos testes de emissões, e em maior quantidade a qual seria testada, dessa forma configurando o cenário de dispersão mais difícil. Para dispersar a mistura, foi utilizado um agitador magnético da marca GEHAKA no modelo AA 840 pela sua facilidade de operação, durante um tempo de agitação de quinze minutos.

Após a realização da dispersão, foi efetuada uma inspeção visual da solução obtida. Em seguida, para validar esse resultado, foi estabelecida uma análise de espectroscopia de UV Vis, utilizando um espectrômetro da marca MAPADA modelo 1800PC, de forma a se observar se o pico resultante do óxido de cério se manteria constante com o decorrer do tempo, validando dessa forma a homogeneidade da solução. Sendo assim, iniciou-se pela diluição do óleo aditivado de céria utilizando ciclohexano como solvente, de forma a evitar as interferências da turbidez e da saturação da solução

inicial. Dessa forma, diferentes concentrações de diluições foram testadas de maneira a se identificar qual resultaria na melhor observação do espectro, que podem ser observadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Concentrações das diluições testadas

Solução	Concentração óxido de cério (g/l)
1	0,5
2	0,33
3	0,05
4	0,022

Após isso, analisaram-se os resultados dos espectros obtidos e se determinou a concentração ideal da diluição. Foram então obtidos espectros da absorbância da solução de óxido de cério ao longo de um período de 4 dias, o que seria superior ao tempo decorrido desde a formulação dos óleos e os testes de dispersão.

Para a confecção das amostras finais dos óleos, como seria necessária uma quantidade maior de amostra, utilizou-se um agitador de hélices da marca IKA LABORTECHNIK, do modelo RW 20 Digital, de forma a se obter uma agitação mais intensa e uniforme do que o agitador magnético consegue proporcionar. O procedimento utilizado foi adicionar a nanopartícula ao óleo, em seguida agitar manualmente e por fim conectar a mistura ao agitador por quinze minutos. Foram formuladas misturas com 100 ml de óleo e 0,25g ou 0,5g de nano partículas de óxido de cério e óxido de alumínio. Para a confecção das amostras finais, se utilizou as nanopartículas de óxido de cério sintetizadas, tendo em vista as melhores características potenciais dessas amostras, como o menor diâmetro de partícula e elevada área superficial.

3.3 Confecção do filme de recobrimento do silenciador

Visando se aumentar as probabilidades de sucesso na redução de poluentes que se estava sendo proposta, decidiu-se testar uma forma de contato alternativa entre os óxidos e os poluentes. Dessa forma, decidiu-se incluir as nanopartículas sob o formato de um filme de revestimento no silenciador da máquina motorizada que seria testada, sendo que a função dessa peça é coletar os gases criados pela queima de combustível no motor e enviá-los aos próximos componentes do sistema. Dessa forma se criaria um contato com os poluentes diretamente na forma gasosa.

Assim, se estabeleceu uma simulação do fluxo de ar no silenciador, utilizando-se do software ANSYS Discovery, visando se determinar qual seria a zona de interesse do recobrimento, sendo esta a região na qual os poluentes ficassem retidos por mais tempo, obtendo a menor velocidade de escoamento. Esta análise foi feita considerando

se otimizar o espaço do recobrimento, visto que pela peça possuir uma grande área, se tornaria inviável confeccionar o filme em sua totalidade considerando a quantidade de reagentes disponíveis. Se definiu as condições de contorno do sistema tendo como base a configuração das rotações do motor em 10000 rpm, sendo este o giro médio de funcionamento da máquina escolhida para os testes. Sendo assim, na entrada tem-se ar a 500°C e uma taxa mássica de 0,015kg/s e como condições de saída tem-se ar a 500°C e pressão atmosférica. Também é importante destacar que para facilitar a simulação, foi considerado apenas ar atmosférico circulando no silenciador, sendo que na situação real teríamos os gases derivados da combustão. Essa consideração foi tomada visto que a região de menor velocidade de escoamento seria mantida equivalente independente do gás que estivesse sendo escoado pela peça.

Após a determinação da área de interesse, o próximo passo foi a confecção do filme de recobrimento. Para isso se utilizou do polímero polimetilmetacrilato (PMMA), também conhecido como acrílico, combinando-o com o solvente acetona, de forma a se obter uma solução espessa a qual aderisse bem a superfície do silenciador. Foram realizados alguns testes variando a quantidade de polímero e solvente até que se obteve a quantidade ideal de ambos, e em seguida se adicionava as nanopartículas a mistura. O procedimento completo pode ser observado na Tabela 2.

Tabela 2 – Procedimento de confecção do filme de recobrimento

Etapa	Procedimento
1	Higienizar a tampa do silenciador com álcool etílico
2	Adicionar 5ml de acetona e 0,84g de PMMA e agitar vigorosamente
3	Adicionar mais dois incrementos de 5ml de acetona cada, um por vez, e em cada se certificar que se está obtendo uma pasta espessa e transparente, agitando vigorosamente em cada incremento. Adicionar mais 2ml de acetona, a fim de se obter a consistência final
4	Adicionar 0,1g de nanopartícula e agitar bem, de forma a garantir a completa dissolução na solução
5	Espalhar a mistura no silenciador e esperar secar por aproximadamente dez minutos

Foram confeccionados dois tipos de silenciadores, um contendo óxido de alumínio e outro contendo óxido de cério, sendo seguido a premissa de se utilizar um silenciador novo a cada teste de emissão, visto que o objetivo inicial do estudo era avaliar o potencial de funcionalidade da solução e não a sua durabilidade. Entretanto é importante destacar que houve mudanças de procedimento em relação a confecção do último silenciador de céria confeccionado, sendo utilizado uma quantidade menor de PMMA, de 0,67g, e também para se atingir a quantidade de 0,1g de nanopartículas, se

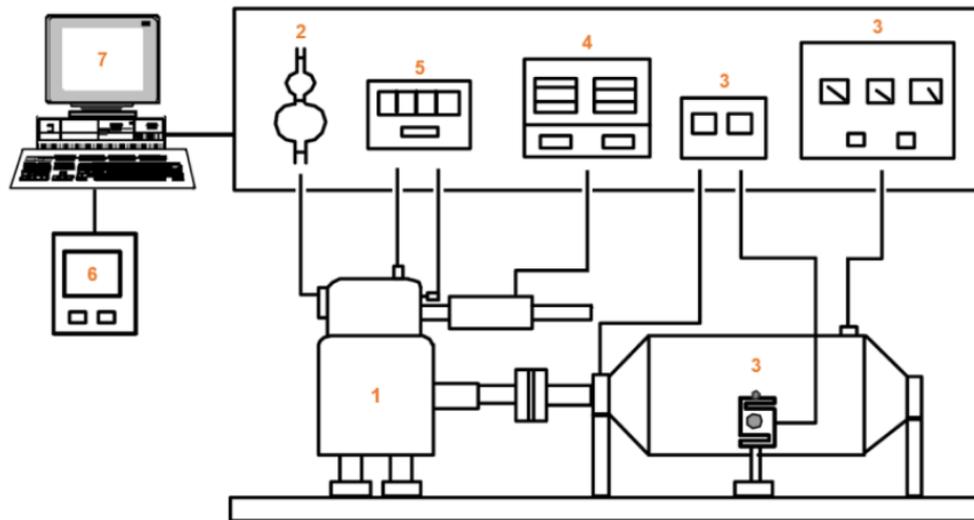
misturou as partículas sintetizadas em laboratório com amostras de céria padrão, a utilizada nos testes iniciais de dispersão.

3.4 Testes de emissão

A bancada de testes de emissão de poluentes é configurada de forma que o sistema de controle permitia a aquisição, visualização e processamento de dados em tempo real. O sistema de alimentação de combustível do motor foi realizado de maneira externa, visto que seria necessário trocar o mesmo ao longo do teste quando se desejasse testar um diferente tipo de óleo. Sendo assim, o procedimento utilizado era adicionar os 100ml de óleo aditivado com a nanopartícula em 5L de combustível Haltermann em uma bombona externa e adicionar esse combustível ao tanque da própria máquina motorizada.

Por sua vez, através de um acoplamento elástico, o motor foi conectado a um freio dinamométrico de correntes parasitas modelo 2WB65 da fabricante Magtrol. Para possibilitar a amostragem de emissões de monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), hidrocarbonetos não-queimados (HC) e óxidos de nitrogênio (NO_x), uma sonda foi conectada ao silenciador do motor por onde eram filtradas e bombeadas continuamente, por um pre-sampler, para um analisador de gases, onde eram medidas as concentrações dos gases presentes nas emissões. O analisador de gases modelo MEXA 7100D, da marca HORIBA, é composto pelos seguintes módulos, todos com uma repetibilidade de $\pm 0,5\%$ da escala de medição: AIA-723 para análise de CO e CO₂ na escala de 0-20 Vol%; CLA-756 para análise de NO_x na escala de 0-150 ppm; FIA-726 para análise de HC na escala de 0-30000 ppm. O layout da bancada de testes de emissão com a descrição e localização de todos os equipamentos pode ser observada na Figura 4.

Figura 4 – Diagrama da bancada de testes de emissão



- 1- Motor 2- Medidor de vazão de combustível 3- Dinamômetro 4- Analisador de gases
5- Indicadores de temperatura 6- Estação meteorológica 7- Controlador da bancada de teste

Fonte: (BIONDO, 2019)

Dessa forma, inicialmente foi realizado um teste com padrões de referência, constituído de um silenciador sem recobrimento e combustível não aditivado. Em seguida, para se obter um aprimoramento na avaliação dos resultados obtidos, os testes foram organizados seguindo um projeto de experimentos utilizando a metodologia de projeto fatorial 2^k , tratando-se de dois níveis e 3 fatores, totalizando mais oito testes. Os fatores de análise eram o tipo de aditivo adicionado no óleo (óxido de alumínio ou óxido de cério), a quantidade de ativo no óleo (0,25g ou 0,5g) e o tipo de silenciador utilizado (recoberto de óxido de alumínio ou óxido de cério) e as variáveis de saída analisadas foram a quantidade de CO e NOx emitidos.

Os testes realizados são descritos na Tabela 3. Para realizar a avaliação dos resultados, se optou por um método comparativo, o qual se determinou como caso base teste sem a adição das nanopartículas e se analisou para cada adição, a porcentagem de redução de cada poluente em comparação a ele.

Tabela 3 – Testes de emissão de poluentes

Ordem	Aditivo no óleo	Quantidade de aditivo	Silenciador
1	-	-	Referência
2	Óxido de alumínio	0,25g	Óxido de alumínio
3	Óxido de alumínio	0,25g	Óxido de cério
4	Óxido de alumínio	0,5g	Óxido de alumínio
5	Óxido de alumínio	0,5g	Óxido de cério
6	Óxido de cério	0,25g	Óxido de alumínio
7	Óxido de cério	0,25g	Óxido de cério
8	Óxido de cério	0,5g	Óxido de alumínio
9	Óxido de cério	0,5g	Óxido de cério

4 Resultados e discussão

4.1 Testes de dispersão e estabilidade

Inicialmente para validar os resultados dos testes de dispersão, se realizou uma análise visual das amostras de óleo obtidas, como mostradas na Figura 5.

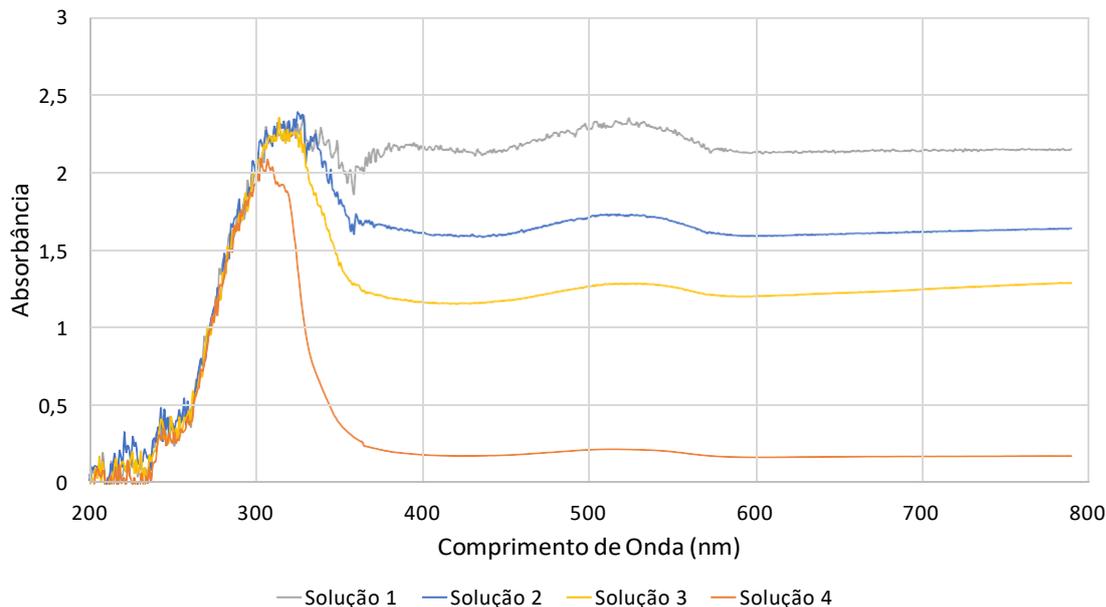
Figura 5 – Amostras de óleo lubrificante antes e depois da adição das nanopartículas de óxido de cério padrão



Conforme se pode observar, há uma diferença perceptível no aspecto do óleo antes e depois da adição das nanopartículas, indicando que houve uma boa dispersão e homogeneidade da solução. Entretanto, foi necessário fazer uma análise quantitativa que comprovasse este resultado e a técnica da espectroscopia no ultravioleta visível foi empregada.

Os resultados da análise de UV Vis para validar a homogeneidade da solução e avaliar qual seria a diluição ideal da mistura de óleo de nanopartícula podem ser observados na Figura 6.

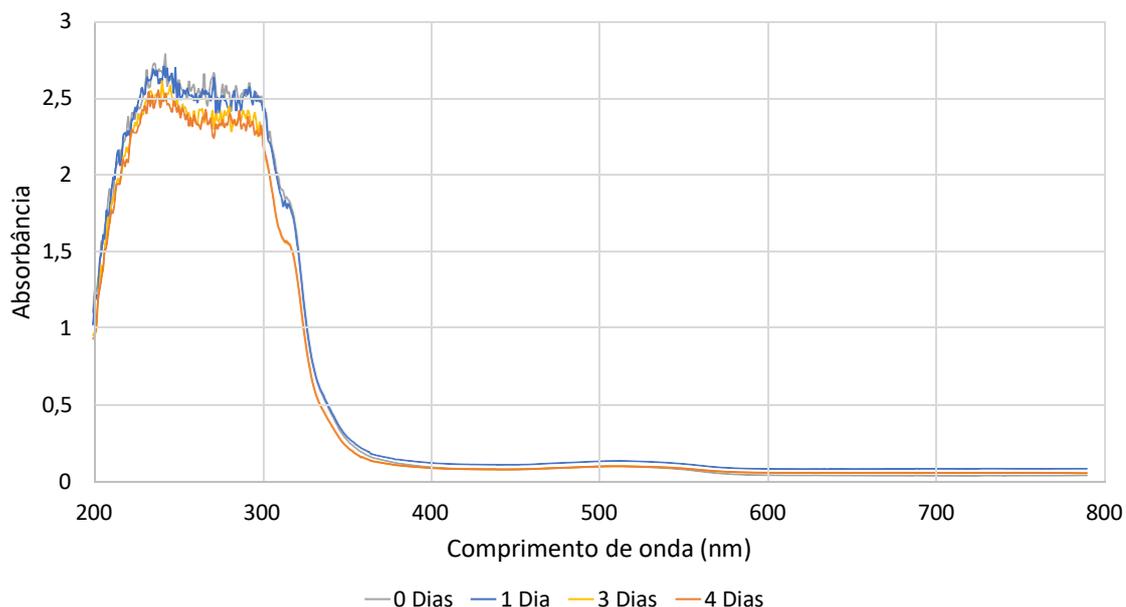
Figura 6 – Espectros de UV Vis obtidos nos testes de diluição.



Avaliando o gráfico obtido, pode-se aferir que as soluções 1 e 2 apresentaram bastante interferência na medição, resultantes da turbidez e saturação da amostra. Já as soluções 3 e 4 apresentaram um espectro mais nítido, podendo se observar com clareza o pico referente ao óxido de cério em aproximadamente 320 nm. Dentre estas, se escolheu trabalhar com a solução 3 pela maior facilidade de confecção da mesma pelo uso menor de solvente.

Considerando esse resultado, foram realizadas medidas ao longo de quatro dias mantendo a proporção da diluição da solução 3 como constante, e os espectros ao longo do tempo são apresentados na Figura 7.

Figura 7 – Espectros de UV Vis da avaliação da estabilidade da dispersão



Pode-se observar que houve uma mudança no formato do espectro quando comparado ao teste anterior, porém este fato foi devido a troca de cubeta utilizada para a análise, o que interfere no caminho ótico da amostra. Sendo assim, infere-se que a solução se manteve estável durante o período de quatro dias, sendo necessária apenas uma leve agitação manual para que se chegasse ao resultado atingido.

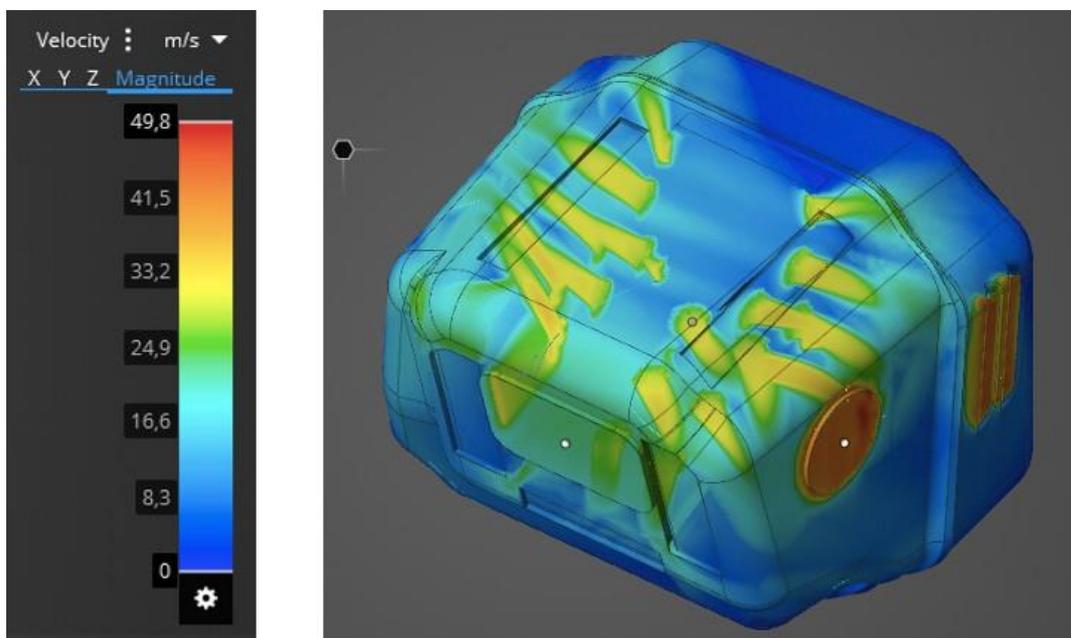
Além disso, nota-se uma modificação na absorbância base das amostras, resultando numa faixa inicial de aproximadamente 0, o que se assemelha ao comportamento observado na solução 4. Também se percebe um aumento da absorbância máxima obtida, sendo esta acima de 2,5.

É importante destacar também que ao combinar as amostras de óxido de cério sintetizado ao combustível, se obteve um efeito não esperado de deposição das partículas no fundo do frasco apesar da agitação prévia do óleo, o que influenciou nos resultados dos testes de emissão posteriormente obtidos.

4.2 Simulação de fluxo de ar no silenciador

Analisando a simulação realizada, foi observado que a velocidade de escoamento do sistema é alta assim como era esperado, sendo o maior valor obtido é de 49,8 m/s, o que reduziria o tempo de contato do gás poluente com o filme aplicado no silenciador. Essa velocidade ocorre principalmente próximo a saída dos gases na região direita da peça, de maneira que parte do fluxo escoava diretamente da entrada em direção a saída, sem contato com as paredes internas, o que resultaria em pouca interação com o filme. Pode-se perceber também que existem linhas de alta velocidade localizadas no centro do silenciador cuja velocidade é de aproximadamente 30 m/s. O campo de velocidade obtido pode ser observado na Figura 8.

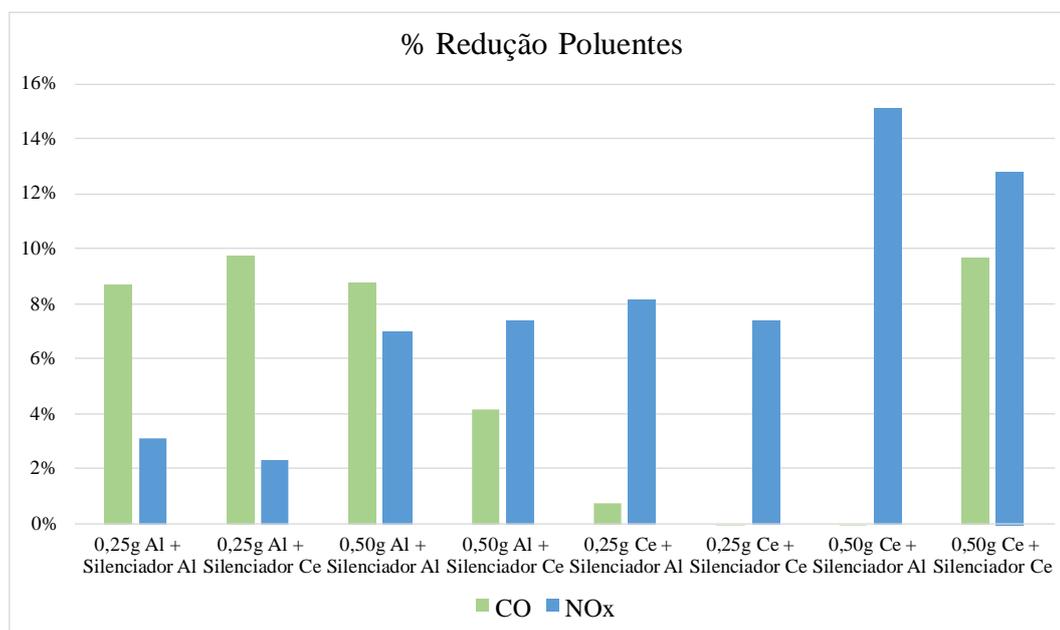
Figura 8 – Velocidades de escoamento do fluxo de ar no silenciador



Dessa forma, a região a qual teria a menor velocidade de escoamento, e, portanto, maior retenção dos poluentes, seria a tampa no lado oposto a saída dos gases, sendo que os valores nessa região variam entre 8,3 m/s e 16,6 m/s. Outro motivo para sugerir esta região como a que receberá o recobrimento, é o fato de que se trata de uma peça removível do silenciador, de fácil acesso para se poder realizar o procedimento. Entretanto é importante levar em consideração que uma fração do fluido não irá interagir com essa parte, o que pode levar a uma redução da efetividade da solução proposta.

4.3 Testes de emissão

Os resultados obtidos dos testes de emissão de poluentes podem ser observados na Figura 9, apresentando a redução percentual dos poluentes emitidos em comparação ao teste de referência executado, no qual se utilizou o óleo antes da adição de nanopartículas e o silenciador antes do recobrimento.

Figura 9 – Efeito da adição das nanopartículas em emissões de CO e NO_x.

Pode-se observar que em relação ao CO, os maiores efeitos são observados em relação ao uso do óleo contendo as partículas de óxido de alumínio, obtendo-se uma redução máxima de em torno de 10% utilizando-se o óleo contendo 0,25g e o silenciador de óxido de cério. Também é importante destacar que não se observou um aumento significativo de redução ao se incrementar a quantidade de nanopartículas de 0,25g para 0,5g, o que pode representar que uma tendência máxima de redução foi atingida ou que a diferença entre as adições nos testes não era representativa.

Outra questão a qual pode-se observar ao que se refere ao CO foi a falta de redução observada na utilização do óxido de cério, sendo estes os testes com 0,25g e silenciador de céria e 0,5g e silenciador de alumina, os quais tiveram um aumento de emissão de 0,5% e 3% aproximadamente. Além disso se destaca o ensaio utilizando 0,25g e silenciador de alumina, o qual apesar de se obter uma redução, apresentou um valor de apenas 1%, não sendo de fato representativo. Essa tendência, porém, não foi observada na última variante, atingindo-se uma diminuição de em torno de 10%, entretanto é importante destacar as mudanças de procedimento em relação a confecção do silenciador utilizado sendo a quantidade menor de PMMA e a mistura entre as partículas sintetizadas em laboratório com amostras de céria padrão.

Com respeito ao NO_x, se destaca que as maiores reduções foram observadas nas amostras utilizando o óleo contendo as nanopartículas de óxido de cério, com um valor máximo de cerca de 15%, sendo esta a maior redução obtida entre os poluentes principais. Ademais, é importante salientar que apesar das reduções significativas, os valores obtidos em relação a emissão desse poluente são baixos, com a referência representando apenas 2,58 ppm, logo apesar da diferença percentual ser significativa, o impacto desse gás em relação as emissões da máquina motorizada é de menor expressividade do que o CO ou o HC. Além disso, em relação ao NO_x, se evidencia

que também houve redução na utilização do óxido de alumínio, atingindo uma diminuição de 7%, o que também se caracteriza como um efeito significativo.

Outro poluente que também possui importância em testes de emissões das máquinas é o HC, caracterizado pela combustão incompleta de combustível. Entretanto, para esse gás não foram encontrados valores consideráveis de variação nas emissões, apresentando uma tendência de um aumento de aproximadamente 1% no uso do óxido de alumínio e 5% no óxido de cério.

4.4 Projeto de experimento

Após a execução dos testes de emissão, os resultados obtidos foram avaliados utilizando-se o software Minitab, com o objetivo de se determinar a equação da regressão múltipla para o modelo estudado, de forma que se possa prever os próximos valores de testes futuros e se estabelecer quais foram os fatores mais significativos para as variáveis de resposta estudadas. Dessa forma os fatores correspondem a (A) o tipo de aditivo utilizado no óleo, (B) a quantidade de aditivo adicionado no óleo e (C) o tipo de silenciador testado. Abaixo seguem as equações obtidas para a quantidade de CO e NOx emitidos.

$$\text{Emissões CO(\%)} = 6,890 + 0,218 A \quad (1)$$

A equação prediz as emissões de CO do motor com um coeficiente de determinação (R²) de 0,3072, em outras palavras 30,72% da variabilidade do fenômeno pode ser explicada pelo modelo de regressão, com um intervalo de confiança de 95%. Considerando a pouca confiabilidade obtida para esse parâmetro, decidiu-se excluir o resultado do último teste do óxido de cério, o qual apresentou um valor o qual não era condizente com os demais, além de considerar a variação no procedimento de confecção desse silenciador. Dessa forma, se obteve a seguinte regressão:

$$\text{Emissões CO(\%)} = 6,706 + 0,3283A + 0,787 B \quad (2)$$

Essa equação prediz as emissões CO com um coeficiente de determinação (R²) de 0,8823, em outras palavras 88,23% da variabilidade do fenômeno pode ser explicada pelo modelo de regressão, com um intervalo de confiança de 95%, o que representa uma estimativa com um grau de confiabilidade bem maior do que o anterior.

Em relação ao NOx, tem-se:

$$\text{Emissões NOx(ppm)} = 2,5825 - 0,07625 - 0,550 B \quad (3)$$

A equação prediz as emissões do motor de NOx com um coeficiente de determinação (R²) de 0,9479, em outras palavras 94,79% da variabilidade do fenômeno pode ser explicada pelo modelo de regressão, com um intervalo de confiança de 95%, sendo este a maior confiabilidade obtida para o experimento.

Desejando-se identificar estatisticamente qual os fatores significativos para as variáveis de resposta desejadas, se construiu gráficos de análise de Pareto dos efeitos. O gráfico de Pareto dos efeitos é um gráfico de barras de fácil visualização. As barras que cruzam a linha de referência determinam a magnitude e a importância dos efeitos na variável de saída, conforme pode ser observado nas Figuras 10 e 11.

Figura 10 – Gráfico de Pareto dos efeitos para emissão de CO (%)

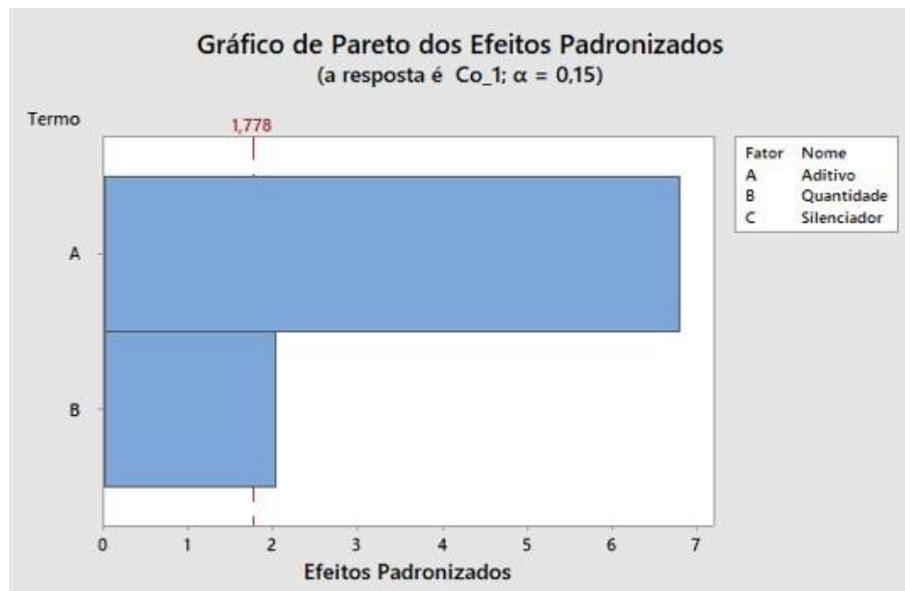
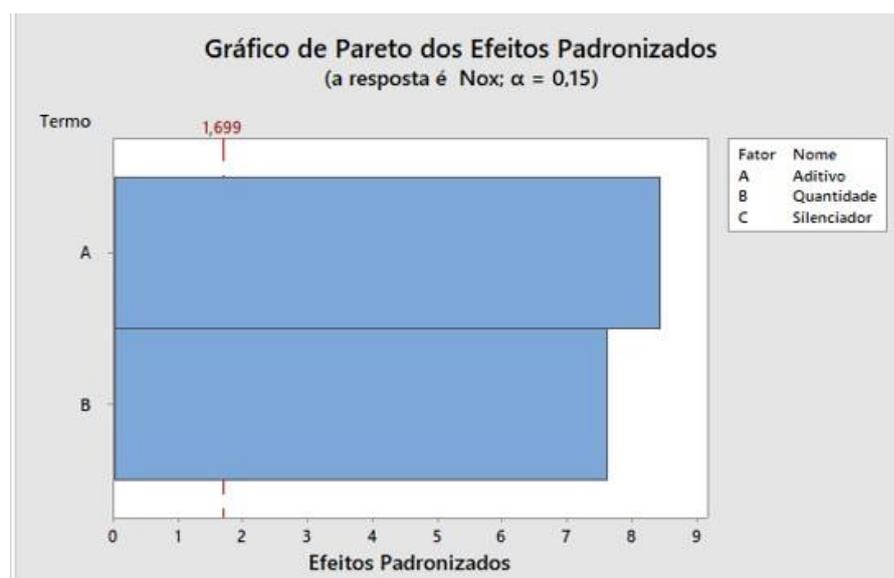


Figura 11 – Gráfico de Pareto dos efeitos para emissão de NOx (ppm)



Conforme exibido na Figura 10 e na Figura 11, é possível verificar que para ambas as variáveis de resposta estudadas, CO e NOx, as variáveis do tipo de nanopartícula adicionada no óleo, juntamente com a sua respectiva quantidade, apresentam maior significância. Por sua vez, o tipo de silenciador não apresenta efeito significativo no gráfico de Pareto, mas foi mantida na análise, pois o gráfico demonstra o valor absoluto dos efeitos, porém não permite identificar quais destes aumentam ou diminuem o R² da resposta. É importante destacar que o gráfico em relação aos efeitos para o CO foi obtido a partir da segunda regressão analisada.

5 Conclusões e Trabalhos Futuros

No atual cenário de emissões de gases poluentes proeminentes da combustão de combustíveis fósseis, se nota os impactos negativos desses componentes no meio ambiente, principalmente o aumento da temperatura, a danificação das estruturas e os danos à saúde humana. Sendo assim, se destaca o esforço conjunto dos países na redução dos níveis permitidos por intermédio da aprovação de legislações, especialmente a União Europeia que aprovou recentemente regulamentações severas nesse tópico.

Dessa forma, tem-se como prioridade para as empresas fabricantes de motores a combustão o desenvolvimento de estratégias que visem a redução dos poluentes emitidos de maneira a enquadrar-se na legislação garantindo a comercialização nesses países.

O objetivo desse trabalho foi buscar uma redução nos níveis de emissões de gases poluentes emitidos durante a combustão em uma máquina que possui um motor dois tempos, empregando nanopartículas de óxidos metálicos. A adição das nanopartículas como aditivo no óleo lubrificante, o qual é acrescido ao combustível, se mostrou como o método mais eficaz de contato entre os óxidos metálicos e os poluentes, resultando nos principais resultados de diminuição. Ademais, observou-se que o óxido de alumínio demonstrou maior potencial redutor em relação ao CO, atingindo um valor máximo de cerca de 10%.

Deve se destacar também que o desempenho das nanopartículas de óxido de cério foi seriamente afetado pela sua deposição inesperada no fundo do frasco, de forma a que os potenciais efeitos dessa adição não foram testados em sua totalidade pelos experimentos realizados. Isso pode ser devido a uma aglomeração prévia das partículas, que por não estarem devidamente separadas, tiveram um aumento na sua densidade e por fim depositaram-se no fundo do recipiente. Entretanto, foi possível perceber uma diminuição significativa no nível de NOx emitido, de 15% aproximadamente.

Em relação as demais pesquisas anteriores na área discutidas no Capítulo 2, esse trabalho se destaca pelo uso de um meio intermediário entre o contato entre as nanopartículas e o combustível, sendo utilizado o óleo lubrificante para este fim. Isto foi escolhido tendo em vista a dificuldade comercial de se modificar o combustível disponível para a utilização nas máquinas motorizadas testadas, dessa forma confeccionar-se-ia um produto mais acessível e de uso mais prático para as possíveis empresas.

Além disso se destaca o uso da solução proposta em uma máquina de motor dois tempos, uma vez que que os demais trabalhos anteriores se utilizaram de motores quatro tempos para a realização dos testes de emissões, sendo a principal diferença entre esse funcionamento, o aumento da potência e na frequência das combustões, o que resulta num aumento da temperatura de operação. Dessa forma, em um motor dois tempos se tem um menor tempo de combustão, o que diminui o tempo de reação entre as nanopartículas e os poluentes, sendo necessário que esse contato seja feito de maneira mais eficiente para ter seus resultados perceptíveis.

Outra questão de destaque é a escolha da peça de recobrimento. Pesquisas anteriores (MAMANI, 2009) se utilizaram de recobrimento no pistão, porém devido ao fato do motor utilizado resultar em intensa carbonização desse componente, o que impossibilitaria o contato do filme com os poluentes, se decidiu selecionar outro componente para realizar esse procedimento.

Em relação a trabalhos futuros, se recomenda a realização de novos testes de emissões, os quais corrijam o problema da deposição encontrada das nanopartículas de óxido de cério sintetizadas, como previamente moer a céria antes de realizar a adição no óleo lubrificante. Também se recomendam testes com outros tipos de óxidos metálicos que foquem na redução do nível de hidrocarbonetos (HC) emitidos. Por fim, seria interessante a realização de testes em motores quatro tempos, para se determinar se a tecnologia possui uma limitação intrínseca aos motores dois tempos utilizados no estudo.

REFERÊNCIAS

ABDEL-REHIM, A.; AKL, S., **An Experimental Investigation of the Effect of Aluminum Oxide (Al₂O₃) Nanoparticles as fuel additive on the Performance and Emissions of a Diesel Engine**, SAE Technical Paper 2016-01-0828, 2016

ALLEN, Casey., Mittal, Gaurav., Sung, Chih-Jen., Toulson, Elisa., Lee, Tonghun., **An aerosol rapid compression machine for studying energetic-nanoparticle-enhanced combustion of liquid fuels**, Proceedings of the Combustion Institute, Volume 33, Issue 2, 2011, Pages 3367-3374, ISSN 1540-7489, <https://doi.org/10.1016/j.proci.2010.06.007>.

BLAIR, Gordon. **Design and simulation of two-stroke engines**. SAE International, 1996.

BRASIL. Resolução N° 433. **Diário Oficial da União**, [s. l.], p. 1–2, 2011.

BRAUN, S., Appel, L. G., & Schmal, M, 2004. **A poluição gerada por máquinas de combustão interna movidas à diesel - a questão dos particulados. Estratégias atuais para a redução e controle das emissões e tendências futuras**. Química Nova, 27(Quím. Nova, 2004 27(3)), 472–482. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422004000300018>

BRUNETTI, F. **Motores de Combustão Interna: Volume 1**. 2a Edição ed. [S. l.]: Blucher, 2018.

BIONDO, A. C. **Efeitos da Razão de Compressão em Motores do Ciclo de Dois-Tempos Alimentados com Diferentes Misturas de Etanol e Gasolina**. [S. l.: s. n.], 2019.

DELLA MEA, G. B., Matte, Lívia P., Thill, Alisson S., Lobato, Francielli O., Benvenuti, Edilson V., Arenas, Leliz T., Jürgensen, Astrid., Hergenröder, Roland., Poletto, Fernanda., Bernardi, Fabiano. **Tuning the oxygen vacancy population of cerium oxide (CeO_{2-x}, 0<x<0.5) nanoparticles**, Applied Surface Science, Volume 422, 2017, Pages 1102-1112, ISSN 0169-4332, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.06.101>.

FONTARAS, G. et al. **Development and review of Euro 5 passenger car emission factors based on experimental results over various driving cycles**. Science of the Total Environment, [s. l.], v. 468–469, p. 1034–1042, 2014. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.09.043>

GUPTA, Anand; MISHRA, Prakash Chandra., **Optimization of emission characteristics of spark ignition engine with chambered straight muffler running in methanol blend: An engine development technique for environmental sustainability**, Journal of Cleaner Production, Volume 238, 2019,117778, ISSN 0959- 6526

HEYWOOD, J. B. **Internal combustion engine fundamentals**. Second Edied. Cambridge: McGraw-Hill Companies, 2018. ISSN 00710049.

ICCT. European Stage V non-road emission standards. **International Council on Clean Transportation**, [s. l.], n. November, 2016. Available at: https://www.bmlfuw.gv.at/umwelt/luft-laerm-verkehr/luft/richtlinien/offroad-vo.html%0Ahttps://www.theicct.org/sites/default/files/publications/EU-Stage-V_policy_update_ICCT_nov2016.pdf

ISMAIL, O. Saheed; UMUKORO, G. Ezaina. **Modelling combustion reactions for gas flaring and its resulting emissions**. Journal of King Saud University-Engineering Sciences, v. 28, n. 2, p. 130-140, 2016.

MARTINS, Jorge. **Motores de Combustão Interna**. Quinta Edição. Engebook, 2016

NUTTI, Marco., **Emissions From Two-Stroke Engines**, SAE, 1998, pp.i-xi.

PRASAD, Ravi, Lawrence A. Kennedy & Eli Ruckenstein , 1984, **Catalytic Combustion**, Catalysis Reviews, 26:1, 1-58, DOI: 10.1080/01614948408078059

SAJITH, V., Sobhan, C. B., Peterson, G. P., Experimental Investigations on the Effects of Cerium Oxide Nanoparticle Fuel Additives on Biodiesel, 2010. Doi: 10.1155/2010/581407

SEEG. **Estimativas de Emissões de Gases de Efeito Estufa do Brasil 1970 - 2020**. [S. l.], 2022. Available at: <http://seeg.eco.br/>.

SOLOMON, S. et al. **Climate Change 2007: The Physical Science Basis**. [S. l.: s. n.], 2007. ISSN 14778696.v. 59 Available at: <https://doi.org/10.1256/wea.58.04>

TSIROPOULOS I., Nijis W., Tarvydas D., Ruiz Castello P., **Towards net-zero emissions in the EU energy system by 2050 – Insights from scenarios in line with the 2030 and 2050 ambitions of the European Green Deal**, EUR 29981 EN, Publications Office of the European Union, Luxembourg, 2020, ISBN 978-92-76-13096-3, doi:10.2760/081488, JRC118592.

WHO. **Health Guidelines For Vegetation Fire Events**. [S. l.]: World Health Organization, 1999

WU, Bao., Wu, FengChao., Wang, Pei., He, AnMin., Wu, HengAn. **Ignition and Combustion of Hydrocarbon Fuels Enhanced by Aluminum Nanoparticle Additives: Insights from Reactive Molecular Dynamics Simulations**, The Journal of Physical Chemistry C, 2021, 125 (21), 11359-11368 DOI: 10.1021/acs.jpcc.1c01435

YETTER, R. a., Risha, G.a., Son. S. F., **Metal particle combustion and nanotechnology**, Proceedings of the Combustion Institute 32 II (2), 2009, 1819-1838. DOI: 10.1016/j.proci.2008.08.013