

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**EFEITO DOS COMBUSTÍVEIS OXIGENADOS NO RENDIMENTO
TERMODINÂMICO E TRATAMENTO CATALÍTICO DAS EMISSÕES EM
MOTORES CICLO OTTO OPERANDO NA REGIÃO DE QUEIMA POBRE**

ROSÂNGELA DA SILVA

TESE PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTORA EM QUÍMICA

Porto Alegre, agosto de 2008.

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

ROSÂNGELA DA SILVA

**EFEITO DOS COMBUSTÍVEIS OXIGENADOS NO RENDIMENTO
TERMODINÂMICO E TRATAMENTO CATALÍTICO DAS EMISSÕES EM
MOTORES CICLO OTTO OPERANDO NA REGIÃO DE QUEIMA POBRE**

Tese apresentada como requisito parcial para a
obtenção do título de Doutor em Química.

Prof. Dr. Renato Cataluña
Orientador

Porto Alegre, agosto de 2008.

O trabalho experimental com os catalisadores, utilizando mistura sintética, foi realizado no Instituto de Catalysis y Petroleoquímica - CSIC, Madrid, España, no período de março a setembro de 2007, sob a Orientação do Professor Doutor Arturo Martínez-Arías.

*Ao Igor, meu filho, que soube combinar
amor, paciência e minha fonte
de inspiração, eu dedico.*

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar a Deus por ter me presenteado a vida. Por sua presença real em todos os momentos, abençoando e dando força para trilhar os caminhos que escolhi.

Ao Prof Renato Cataluña, meu orientador, pelo apoio imprescindível e pela efetiva orientação no estudo. Orientador competente e modelo de eficiência e valor humano. Poder contar com a sua sabedoria me deram a segurança necessária para transformar este sonho em realidade.

Ao Prof Arturo Martinez-Arias pela gentil acolhida no Instituto de Catalysis y Petroleoquímica e pela disponibilização de material e conhecimento para a realização de parte deste estudo.

A Professora Claudia Zini pelo auxílio e as valiosas sugestões com relação à cromatografia.

A Professora e amiga Carla Azevedo pelo imenso apoio recebido.

Ao Professor João Henrique Zimnoch dos Santos, Professor Luis Antonio d'Ávila, Professor Edilson Benvenuti e Professor Pedro Mello pelas preciosas colaborações.

Ao Engenheiro Diocles Dalávia do Laboratório de Motores da Petrobrás, em Canoas.

Ao CNPq pela bolsa de estudo.

A CAPES por possibilitar a minha viagem à Espanha.

Aos professores, funcionários e colegas do curso de Pós-Graduação da Química pelo ótimo convívio nestes anos, dividindo dúvidas, angústias, alegrias e conquistas.

Em especial aos amigos e colegas do laboratório de desenvolvimento em combustíveis Eliana Weber de Menezes, Ricardo Ortega, Ewerton dos Santos, Ricardo Ivanov, Gabriel Schmitt Ruver, Rafael Ramos Wagner, Joana Teixeira Laimera e Vanessa Venturi. Sem o companheirismo e a ajuda de vocês, essa conquista não seria possível.

Em especial também, ao Engenheiro Giovanni Souza de Andrade não só pela amizade, mas também pela colaboração através da troca realizada no motor-gerador do sistema carburado por o de injeção eletrônica.

Ao Instituto de Catalysis y Petroleoquímica pela acolhida de todos os amigos que fiz durante a minha estadia, em especial ao Professor Arturo, Patrícia, Annia, Kamel, Samia, Consuelo, Juanma, Cezar, Benevides e aos brasileiros que encontrei por lá Cássia, Dasciana e Adriano.

A família Vilar pela amizade e exemplo de amor e fé.

E não poderia faltar a minha família pelo amor, ajuda, compreensão e principalmente pelo apoio incondicional nos momentos complicados do trabalho e da vida.

Todos vocês, companheiros desta jornada, dividem comigo os méritos desta vitória, pois ela também lhes pertence.

Com sincero carinho.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA A PARTIR DOS RESULTADOS

A produção científica gerada até o presente momento esta abaixo especificada:

Artigos Publicados em Revistas Indexadas

Villar, R. B. C.; **Silva, R.**; Veses, R. C.; Samios, D.; Piatnicki, M. S.; Caramão, E. B.; Schossler, P.; Preliminary characterization of anhydrous ethanol used in Brazil as automotive fuel. *Journal of Chromatography A*, 2003, 985, 367-373.

Veses, R. C.; **Silva, R.**; Menezes, E. W.; Samios, D.; Thermal conductivity of gas by pulse injection techniques using specif thermal conductivity detector (TCD). *J. Braz. Chem. Soc.*, 2004, 15, 839-843.

Silva, R.; Veses, R. C.; Menezes, E. W.; Samios, D.; Piatnicki, M. S.; Effect of gasoline additives in the antiknock characteristics and Reid vapor pressure. *Fuel*, 2005, 84, 951-959.

Veses, R.C.; **Silva, R. da.**; Desenvolvimento de um equipamento para avaliação do efeito do etanol na pressão de vapor e entalpia de vaporização em gasolinas automotivas. *Quím. Nova*, 2005, 29, 580-585.

Menezes, E.W. de; **Silva, R. da.**; Veses, R. C.; Ortega, R. J. C.; Effect of ethers and ether/ethanol additives on the physicochemical properties of diesel fuel on engine tests. *Fuel*, 2006, 85, 815-822.

Mello, P.; Pelliza, G.; Cataluña, R.; **Silva, R. da.**; Evaluation of the maximum horsepower of vehicles converted for use with natural gas fuel, *Fuel*, 2006, 85, 2180-2186.

Menezes, E. W. de; Cataluña, R.; Samios, D.; **Silva, R. da.**; Addition of an azeotropic ETBE/ethanol mixture in eurosuper-type gasolines; *Fuel*, 2006, 85, 2567-2577.

Cataluña, R.; **Silva, R. da.**; Menezes, E. W.; Ivanov, R. B.; Specific consumption of liquid biofuels in gasoline fuelled engines; *Fuel*, 2008, "in press".

Silva, R. da.; Menezes, E. W.; Cataluña, R.; Rendimento térmico e emissões de contaminantes atmosféricos de gasolinas formuladas com etanol, MTBE e TAEE; *Quím. Nova* 2008, "no prelo".

Silva, R. da.; Cataluña, R.; Martinez-Arías, A.; Selective catalytic reduction of NO_x using propene and ethanol, and the promotional effect of hydrogen on catalyst of Ag/Al₂O₃ prepared by microemulsion; *Catal. Today*, "in submission".

Trabalhos Apresentados em Congressos Nacionais e Internacionais

Vilar, R. B. C.; **Silva, R.**; Veses, R. C.; Samios, D.; Piatnicki, M. S.; Caramão, E. B.; Schossler, P.; Preliminary characterization of anhydrous ethylic alcohol used for automotive purposes in Brazil, 25th International Symposium on Capillary Chromatography, Riva del Garda, Itália, 2002.

Vilar, R. B. C.; **Silva, R.**; Muhlen, C. V.; Veses, R. C.; Samios, D.; Piatnicki, M. S.; Caramão, E. B.; Schossler, P.; Uso da extração em fase sólida para comparação entre o

álcool etílico combustível anidro e hidratado, 12 Encontro Nacional de Química Analítica, São Luis, MA, 2003, resumo publicado nos Anais do Congresso.

Silva, R.; Veses, R. C.; Menezes, E. W.; Samios, D.; Características da qualidade da gasolina automotiva formulada com aditivos oxigenados e não oxigenados, 26 Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, , Poços de Caldas, MG, 2003, resumo publicado nos Anais da Reunião.

Silva, R.; Veses, R. C.; Menezes, E. W.; Samios, D.; Piatnicki, M. S.; Pressão de vapor e entalpia de vaporização em gasolinas automotivas, XXVI Congresso Latino Americano e 27 Congresso Brasileiro da Sociedade de Química, Salvador, BA, 2004, resumo publicado nos Anais da Reunião.

Menezes, E. W. ; **Silva, R.**; Veses, R. C.; Samios, D.; Síntese do etil *terc*-butil éter (ETBE) em escala semi-piloto e avaliação dos parâmetros da reação, XXVI Congresso Latino Americano e 27 Congresso Brasileiro da Sociedade de Química, Salvador, BA, 2004, resumo publicado nos Anais da Reunião.

Silva, R.; Menezes, E. W.de; Veses, R. C. Formação de monóxido de carbono em função da composição da gasolina. 28ª Reunião Anual Sociedade Brasileira de Química, 2005, Poços de Caldas.

Silva, R.; Menezes, E. W. de; Veses, R.C. Mistura Azeotrópica (ETBE/EtOH) como aditivo para gasolinas automotivas, 28ª Reunião Anual Sociedade Brasileira de Química, 2005, Poços de Caldas.

Silva, R.; Menezes, E. W. de; Veses, R. C.; Ortega, R. J. C.; Propriedades físico-químicas das formulações de éter-diesel. 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, 2005, Salvador.

Silva, R.; Menezes, E. W.de; Ortega, R. J. C.; Andrade, G. S.; Cataluña, R.; Mello, P. Trabalho específico em motor ciclo Otto para combustíveis aromáticos e oxigenados. 30ª Reunião Anual Sociedade Brasileira de Química, 2007, Águas de Lindóia.

Venturi, V.; Menezes, E. W.de; **Silva, R.**; Cataluña, R.; Relação ar/combustível e consumo específico para formulações de diesel/biodiesel. 30ª Reunião Anual Sociedade Brasileira de Química, 2007, Águas de Lindóia.

Cataluña, R.; Ortega, R. J. C.; **Silva, R.**; Menezes, E. W.de; Terc-amil etil éter (TAEE) na formulação de gasolinas automotivas. 30ª Reunião Anual Sociedade Brasileira de Química, 2007, Águas de Lindóia.

Menezes, E. W.de; **Silva, R.**; Cataluña, R.; Avaliação da fração orgânica volátil do material particulado gerado na combustão do diesel. 30ª Reunião Anual Sociedade Brasileira de Química, 2007, Águas de Lindóia.

Menezes, E. W.de; **Silva, R.**; Ivanov, R. B.; Cataluña, R.; Biocombustíveis para motores ciclo-Otto. 31ª Reunião Anual Sociedade Brasileira de Química, 2008, Águas de Lindóia.

Silva, R.; Cataluña, R.; Martínez-Arías, A.; Reducción catalítica selectiva de NO_x empleando propeno y etanol, y efecto promotor del hidrógeno, sobre catalizadores de Ag/Al₂O₃ preparados por microemulsión. XXI SICAT, Málaga-Benalmadena-Costa, España, 2008.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	v
PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA A PARTIR DOS RESULTADOS	vii
SUMÁRIO	ix
LISTA DE FIGURAS	xii
LISTA DE TABELAS	xv
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	xvi
RESUMO	xix
ABSTRACT	xx
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 COMPOSTOS OXIGENADOS COMO COMPONENTES PARA AS GASOLINAS	10
2.2 CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DOS OXIGENADOS	13
2.2.1 Influência dos oxigenados na qualidade da gasolina	14
2.2.1.1 Volatilidade.....	14
2.2.1.2 Densidade.....	16
2.2.1.3 Octanagem.....	16
2.3 EFEITO DOS OXIGENADOS NAS MISTURAS COM GASOLINA NA PERFORMANCE DE VEÍCULOS	17
2.3.1 Performance antidetonante na estrada	17
2.3.2 Com relação ao consumo	18
2.3.3 Com relação a aspectos ambientais	18
2.3.3.1 Combustão em motores a gasolina.....	18
2.3.3.1.1 Monóxido de carbono.....	22
2.3.3.1.2 Hidrocarbonetos não queimados.....	22
2.3.3.1.3 Óxidos de nitrogênio (NO _x).....	26
2.3.3.2 Poluentes que se formam na atmosfera: ozônio troposférico.....	27
2.3.3.3 Combustíveis e o CO ₂ : efeito estufa.....	29
2.4 CATALISADORES UTILIZADOS NA DECOMPOSIÇÃO DE GASES CONTAMINANTES	31
2.4.1 Suportes	31
2.4.2 Impregnação das espécies ativas	34
2.5 CATALISADORES PARA MOTORES DE COMBUSTÃO INTERNA	35
2.5.1 Catalisadores três vias	35
2.5.2 Redução catalítica seletiva de NO_x (RCS)	38
3 PARTE EXPERIMENTAL	44
3.1 MATERIAL UTILIZADO	44
3.1.1 Síntese dos catalisadores	44
3.1.2 Testes de desempenho	44
3.1.3 Tratamento pós-combustão	45

3.2	SÍNTESE DOS CATALISADORES SUPORTADOS EM γ-AL₂O₃	46
3.2.1	Síntese por microemulsão	47
3.2.1.1	Catalisadores com 1,5 e 3,0% em prata e bimetálicos.....	47
3.2.2	Método de impregnação por umidade incipiente	48
3.2.2.1	Catalisadores de platina	48
3.3	TESTES DE DESEMPENHO DE COMBUSTÍVEIS EM MOTOR CICLO OTTO	48
3.3.1	Compostos oxigenados utilizados	48
3.3.2	Gasolina base e formulações com compostos oxigenados	49
3.3.3	Caracterização dos compostos utilizados	49
3.3.3.1	Volatilidade	49
3.3.3.2	Viscosidade e massa específica	49
3.3.3.3	Índice antidetonante e entalpia de combustão.....	50
3.3.3.4	Composição química da gasolina base	50
3.4	MOTOR CICLO OTTO	51
3.4.1	Instrumentação aplicada ao motor/gerador	51
3.4.2	Testes de desempenho	53
3.4.2.1	Determinação do consumo específico dos combustíveis (g/kWh).....	53
3.5	TRATAMENTO PÓS-COMBUSTÃO	53
3.5.1	Mistura sintética	54
3.5.2	Mistura real	55
3.5.2.1	Determinação de dióxido e monóxido de carbono, oxigênio, nitrogênio e hidrogênio	58
3.5.2.2	Determinação do monóxido de nitrogênio.....	58
3.5.2.3	Determinação dos hidrocarbonetos não queimados	59
4	RESULTADOS	61
4.1	TESTES DE DESEMPENHO EM MOTOR	61
4.1.1	Propriedades físico-químicas	61
4.1.1.1	Dos compostos oxigenados	61
4.1.1.2	Da gasolina base	62
4.1.1.3	Das formulações	63
4.1.2	Testes de consumo específico em motor Ciclo Otto	65
4.1.2.1	Consumo específico da gasolina base.....	65
4.1.2.2	Consumo específico e potência da gasolina base e compostos oxigenados	66
4.1.2.3	Consumo específico e potência de formulações da gasolina base com compostos oxigenados	70
4.1.3	Tratamento pós-combustão	74
4.1.3.1	Composição dos gases de descarga	74
4.1.3.1.1	Emissões de monóxido de carbono e hidrogênio	75
4.1.3.1.2	Emissões de monóxido de nitrogênio	75
4.1.3.2	Redução catalítica seletiva de NO _x (RCS)	76
4.1.3.2.1	RCS de NO _x Com utilização de mistura sintética.....	76
4.1.3.2.1.1	Catalisadores de prata	77
4.1.3.2.1.2	Catalisadores bimetálicos de prata com cobalto, cobre e manganês	88
4.1.3.2.1.3	Catalisadores bimetálicos 1,5% Em Prata (Cu/Co/Mn).....	88
4.1.3.2.1.4	Catalisadores bimetálicos com 3,0% prata (Cu/Co/Mn).....	93
4.1.3.2.1.5	Catalisadores de platina	96
4.1.3.2.2	RCS de NO _x Com utilização de mistura real.....	102

5 CONCLUSÕES.....	108
REFERÊNCIAS.....	111
ANEXO A - TEMPOS DE RETENÇÃO E ÍNDICE DE RETENÇÃO DA AMOSTRA PADRÃO NAFTA.....	122
ANEXO B - ÍNDICES DE RETENÇÃO E PORCENTAGEM MOLAR DA GASOLINA BASE (GB).....	124

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Evolução da frota de veículos leves, ajustada em função de dados obtidos em função do crescimento do Produto Interno Bruto (PIB) por habitante.	6
Figura 2. Participação histórica e projeção do consumo de combustíveis nos veículos leves ciclo Otto (prioritariamente destinado ao transporte individual).....	7
Figura 3. Efeito da pressão de vapor com o aumento da concentração de oxigenados nas misturas com gasolina.....	15
Figura 4. Efeito dos oxigenados na destilação.	15
Figura 5. Influência Lambda (λ) nas emissões dos gases de descarga, potência e consumo específico.....	21
Figura 6. Composição típica do gás de descarga de um motor de combustão interna ciclo Otto.	21
Figura 7. Resumo dos mecanismos de formação dos poluentes HCs, CO e NO em motores de combustão com ignição por centelha.	23
Figura 8. Técnica de microextração em fase sólida (SPME) no modo Headspace (HS) ...	26
Figura 9. Mecanismo básico de formação do ozônio troposférico.....	28
Figura 10. Esquema simplificado do balanço de radiação da terra.	30
Figura 11. Estrutura espinela da γ -Al ₂ O ₃	32
Figura 12. Estrutura da η -Al ₂ O ₃	32
Figura 13. Estrutura da γ -Al ₂ O ₃	33
Figura 14. Mudanças na eficiência dos catalisadores de três vias em função dos desvios da relação ar/combustível estequiométrica nos motores (temperatura de 450°C).	37
Figura 15. Sistema de injeção indireta de combustível.....	39
Figura 16. Sistema de injeção direta de combustível: no modo homogêneo e extratificado.	39
Figura 17. Possível efeito do H ₂ na redução catalítica seletiva do NO _x com etanol sobre γ -alumina.....	42
Figura 18. Representação esquemática do sistema para avaliação dos testes de desempenho do combustível em motor ciclo Otto.	52
Figura 19. Fluxograma das atividades realizadas com os catalisadores sintetizados utilizando uma mistura sintética.	55
Figura 20. Fluxograma das atividades realizadas para os testes de emissões utilizando uma mistura real.	57
Figura 21. Esquema para a determinação do NO utilizando-se a quimiluminescência.....	59
Figura 22. Perfis das curvas de destilação da gasolina base e suas formulações com 10,0% m/m de etanol e TAAE.	65
Figura 23. Efeito da relação ar/combustível no consumo específico (g/kWh) para a Gb.....	66

Figura 24. (a) Consumo específico e (b) potência da gasolina base e compostos oxigenados puros em função da concentração molar de oxigênio nos gases de descarga...	69
Figura 25. Consumo específico das gasolinas formuladas com 10, 20 e 30% (m/m) de etanol (EtOH), ETBE, TAEE, di-TAE e álcool isoamílico(C ₅ OH), em função da concentração de gás oxigênio na descarga (% molar).....	71
Figura 26. Consumo específico (g/kWh) na condição estequiométrica para as formulações da gasolina com 10, 20 e 30% (m/m) dos compostos oxigenados (etanol, ETBE, TAEE, di-TAE e álcool isoamílico).....	72
Figura 27. (a) Variação da Temperatura (°C) no coletor de admissão e (b) Temperatura dos gases de descarga (°C) na condição estequiométrica para as formulações da gasolina com 10, 20 e 30% (m/m) dos compostos oxigenados (EtOH, ETBE, TAEE, di-TAE e C ₅ OH).....	73
Figura 28. Percentual de (A) CO e (B) H ₂ presentes nos gases de descarga da combustão de Gb.	75
Figura 29. Concentração de NO (mg L ⁻¹) nos gases de descarga da combustão de gasolina base em função do lambda nos gases da descarga.....	76
Figura 30. Atividade catalítica para a reação de RCS de NO _x com propeno em ausência (símbolos cheios) e presença de hidrogênio (símbolos vazios) de hidrogênio para os catalisadores de prata e γ -Al ₂ O ₃	78
Figura 31. Espectro FTIR dos compostos na fase gasosa da (A) mistura reacional e dos (B) produtos formados a temperatura de 700 K quando se utiliza o catalisador 1,5Ag.....	80
Figura 32. Espectros DRIFTS com utilização do catalisador 1,5Ag.....	81
Figura 33. Concentração de N ₂ O com propeno em ausência (símbolos cheios) e presença de hidrogênio (símbolos vazios) para o catalisador 3Ag.....	82
Figura 34. Espectros DRIFTS diferença de 3Ag sob a mistura NO-O ₂ -C ₃ H ₆ -H ₂ nas temperaturas indicadas.....	82
Figura 35. Espectros FTIR dos compostos na fase gasosa da (A) mistura reacional e dos (B) produtos formados na temperatura 423 K quando se utiliza o catalisador com 3Ag sobre γ -Al ₂ O ₃	83
Figura 36. Atividade catalítica para a reação de RCS de NO _x , com etanol em ausência (símbolos cheios) e presença (símbolos vazios) de hidrogênio sobre os catalisadores de prata e γ -Al ₂ O ₃	84
Figura 37. Espectros FTIR dos compostos na fase gasosa da (A) mistura reacional e dos (B) produtos formados na temperatura 543 K quando se utiliza o catalisador com 3,0Ag sobre γ -Al ₂ O ₃	85
Figura 38. Espectros FTIR dos compostos na fase gasosa da mistura reacional (300 K) e da formação do acetaldeído a diferentes temperaturas (300, 343, 423 e 563 K), quando se utiliza o catalisador com 3Ag sobre γ -Al ₂ O ₃	86
Figura 39. Atividade catalítica para a reação de RCS de NO _x , com propeno em ausência (símbolos cheios) e presença (símbolos vazios) de hidrogênio sobre os catalisadores bimetálicos com 1,5% de prata sobre γ -Al ₂ O ₃	89
Figura 40. Espectros de infravermelho FTIR dos compostos na fase gasosa da (A) mistura reacional e dos produtos formados (B) sem a adição de hidrogênio para a	

reação com propeno quando se utiliza o catalisador 1,5Ag_Cu sobre γ -Al ₂ O ₃ na temperatura de 583 K.....	90
Figura 41. Atividade catalítica para a reação de RCS de NO _x , com etanol em ausência (símbolos cheios) e presença (símbolos vazios) de hidrogênio para os catalisadores bimetalicos com 1,5% de prata sobre γ -Al ₂ O ₃	92
Figura 42. Espectros de infravermelho FTIR dos compostos na fase gasosa da (A) mistura reacional e dos produtos formados (B) sem a adição de hidrogênio para a reação com etanol quando se utiliza o catalisador 1,5Ag_Cu sobre γ -Al ₂ O ₃ na temperatura de 483 K.....	93
Figura 43. Atividade catalítica para a reação de RCS de NO _x , com propeno em ausência (símbolos cheios) e presença (símbolos vazios) de hidrogênio sobre os catalisadores bimetalicos com 3,0% de prata sobre γ -Al ₂ O ₃	94
Figura 44. Atividade catalítica para a reação de RCS de NO _x , com etanol em ausência (símbolos cheios) e presença (símbolos vazios) de hidrogênio sobre os catalisadores bimetalicos com 3,0% de prata.....	96
Figura 45. Atividade catalítica para a reação de RCS de NO _x , com propeno em ausência (símbolos cheios) e presença (símbolos vazios) de hidrogênio sobre os catalisadores de platina suportados em γ -Al ₂ O ₃	97
Figura 46. Espectros de infravermelho FTIR, obtidos na fase gasosa da mistura de reação com propeno (A) e dos produtos sem (B) e com (C) a adição de hidrogênio quando se utiliza o catalisador 0,5Pt na temperatura de 543 K.....	99
Figura 47. Atividade catalítica para a reação de RCS de NO _x , com etanol em ausência (símbolos cheios) e presença (símbolos vazios) de hidrogênio sobre os catalisadores de platina sobre γ -Al ₂ O ₃	100
Figura 48. Espectros de infravermelho FTIR, obtidos na fase gasosa da mistura de reação com etanol (A) e dos produtos sem (B) e com (C) a adição de hidrogênio quando se utiliza o catalisador 0,05Pt na temperatura de 483 K.....	102
Figura 49. Redução catalítica seletiva para NO em função da temperatura para as velocidades espaciais de 30.000 e 100.000 h ⁻¹	103
Figura 50. Perfil da composição dos HCs presentes antes (Gas_sem) e após o tratamento catalítico com os catalisadores 3Ag, e 0,05Pt e 0,5Pt.	104
Figura 51. Resultados da atividade catalítica para a reação de redução seletiva de NO para os catalisadores de 3Ag, 0,05Pt e 0,5Pt nas velocidades espaciais de 100.000 e 30.000 h ⁻¹ com os gases da descarga na ausência (símbolos cheios) e na presença (símbolos vazios) da fração líquida condensada que contém os HCs.	105
Figura 52. Conversão dos HCs presentes na fração condensada após o tratamento catalítico composto pelos catalisadores 3Ag, 0,05Pt e 0,5Pt.	107

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Limites máximos de emissão para veículos leves novos.	9
Tabela 2. Limites máximos de emissão para veículos leves comerciais novos.	9
Tabela 3. Limites de Oxigenados da Comunidade Européia em Diretiva 65/536/EEC.	12
Tabela 4. Algumas propriedades físico-químicas dos oxigenados e da gasolina.	13
Tabela 5. Valores aproximados de octano de misturas de oxigenados com gasolina.	17
Tabela 6. Condições de λ e de ϕ para mistura pobre, rica e estequiométrica.	20
Tabela 7. Nomenclatura e métodos de impregnação dos catalisadores sintetizados.	46
Tabela 8. Condições de operação do cromatógrafo a gás com detector por ionização de chama para análise de hidrocarbonetos.	50
Tabela 9. Condições de operação do GC-FID para a análise de hidrocarbonetos não queimados.	60
Tabela 10. Características físico-químicas dos combustíveis oxigenados.	61
Tabela 11. Propriedades físico-químicas da gasolina base (Gb)	62
Tabela 12. Composição da gasolina base (Gb) em função de grupos das famílias de hidrocarbonetos e número de carbonos em percentual molar.	63
Tabela 13. Características físico-químicas da Gb e suas formulações.	63

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

λ	lambda
ϕ	fi
η	eta
γ	gama
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	gama alumina
$\alpha\text{SiO}_2\beta\text{Al}_2\text{O}_3$	alumino-silicatos amorfos
2MB-1	2-metil-buteno-1
2MB-2	2-metil-buteno-2
$2\text{MgO}2\text{Al}_2\text{O}_35\text{SiO}_2$	estruturas cerâmicas de cordierita
AEAC	Álcool etílico anidro combustível
AEHC	Álcool etílico hidratado combustível
ASTM	<i>American Society for Testing and Material</i>
BTEX	benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos
CAFE	<i>Corporate Average Fuel Economy</i>
CETESB	Companhia Tecnológica de Saneamento Ambiental
CFC	hidrocarbonos-fluoro-clorados
CFR	<i>Cooperative Fuel Research Committe</i>
CI	Controlador de fluxo
CO	monóxido de carbono
CO ₂	dióxido de carbono
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CQNUMC	Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre a Mudança Climática
CRC	<i>Coordinating Research Council</i>
CT	Controlador de temperatura
Cu-ZMS-5	<i>Zeolita Socony Mobil</i> impregnada com cobre
DIPE	di-isopropil éter
di-TAE	di- <i>terc</i> -amil éter
DRIFTS	<i>Diffuse Reflectance Spectroscopy</i>
DRS-UVVIS	Espectroscopia de reflectância do ultravioleta visível
EUA	Estados Unidos da América
ECO	Proteção aos Ecossistemas da Terra, Conferência das Nações Unidas para o Meio ambiente e Desenvolvimento realizada na cidade do Rio de Janeiro
EDTA	<i>Ethylenediamine tetraacetic acid</i>
EEC	<i>European Economic Community</i>

ELR	Ciclo europeu de resposta em carga
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i>
ESC	Ciclo europeu de regime constante
ETBE	etil <i>terc</i> -butil éter
ETC	Ciclo europeu de resposta em regime transiente
EtOH	etanol
EVAP	evaporados
FTIR	<i>Fourier transform infrared spectroscopy</i>
GC-FID	<i>Gás Chromatography – Flame Ionization Detector</i>
GC-TCD	<i>Gás Chromatography – Thermal Conductivity Detector</i>
GNV	Gás natural veicular
H ₂	hidrogênio
H ₂ O	água
HCs	hidrocarbonetos não queimados
HPLC	<i>High performance liquid chromatography</i>
HS	<i>Headspace</i>
HS SPME	<i>Solid Phase Microextraction in headspace</i>
IAD	Índice antidetonante
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente
IPA	isopropanol
IPCC	<i>Intergovernmental Panel of Climate Change</i>
IV	infravermelho
MCT	<i>Mercury Cadmium Telluride</i>
MeOH	metanol
ML	Marcha lenta
MON	<i>Motor octane number</i>
MP	Material particulado
MTBE	metil <i>terc</i> -butil éter
MTM	Massa Total Máxima
MVE	Massa de Veículo para Ensaio
N ₂ O	Óxido nitroso
NBR	Normas Técnicas Brasileiras
NMHC	Hidrocarbonetos não metano
NO	monóxido de nitrogênio
NO ₂	dióxido de nitrogênio
NO _x	Óxidos de nitrogênio
PAHs	<i>Polynuclear aromatic hydrocarbons</i>
PAN	<i>Peroxy-acetyl-nitrate</i>
PC	computador
PDMS	<i>Polydimethylsiloxane</i>
PIB	Produto Interno Bruto
PROCONVE	Programa de Controle de Poluição do Ar por Veículos Automotores

PVR	Pressão de Vapor <i>Reid</i>
RCHO	aldeído
RCS	redução catalítica seletiva
RON	<i>Research octane number</i>
S _{BET}	Método para determinação de área superficial em sólidos desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller
SiC	Carbeto de silício
SiO ₂	sílica sintética
SO ₂	dióxido de enxofre
T10	Temperatura na qual 10% em volume de gasolina vaporizam
T50	Temperatura na qual 50% em volume de gasolina vaporizam
T90	Temperatura na qual 90% em volume de gasolina vaporizam
TAAE	<i>terc</i> -amil etil éter
TAME	<i>terc</i> -amil metil éter
TBA	<i>terc</i> -butanol
UEC	Unidades Eletônicas de Controle
VOCs	<i>Volatile Organic Compounds</i>
XDR	<i>X-ray diffraction</i>

RESUMO

O reconhecimento do esgotamento das reservas naturais de petróleo, bem como a necessidade de reduzir o nível das emissões provenientes de veículos com motores de combustão interna têm promovido o interesse no desenvolvimento não só de veículos mais eficientes, mas também no desenvolvimento e pesquisas de novos combustíveis e catalisadores. Uma das maneiras de maximizar a eficiência de um combustível é realizar a sua combustão com excesso de oxigênio. Este trabalho apresenta resultados de consumo específico e potência, obtidos com a utilização de combustíveis oxigenados totalmente bio renováveis como o etanol e o álcool isoamílico ou parcialmente bio renováveis como os éteres ETBE, TAEE e di-TAE puros ou em formulações em uma gasolina base. Um motor-gerador Honda com ignição por centelha foi utilizado para a realização dos testes nas condições de queima com excesso de combustível, estequiométrica e com excesso de oxigênio. Os testes mostraram um aumento no consumo quando se utilizam os compostos oxigenados puros com relação à gasolina base, porém tendem a diminuir quando se trabalha em uma região com excesso de oxigênio. A potência para o etanol, álcool isoamílico e o TAEE se mantem praticamente constante, com o motor operando na região com excesso de oxigênio. A gasolina base formulada com o álcool isoamílico apresentou uma diminuição do consumo. O presente trabalho também aborda a possibilidade de utilização dos catalisadores de Ag e promotores como Co, Mn e Cu sobre Al_2O_3 . A prata e promotores foram depositados pela técnica de microemulsão inversa enquanto a platina foi depositada pela técnica de impregnação por via úmida. Para os testes de redução catalítica seletiva dos NO_x em excesso de oxigênio, empregou-se tanto propeno como etanol como componentes redutores e com misturas sintéticas que simulam as emissões produzidas por veículos que operam em regiões de queima com excesso de oxigênio. Analisou-se o efeito promotor da presença do hidrogênio na mistura reativa e o efeito da formação do acetaldeído quando se utiliza o etanol como redutor. Foi observada uma diminuição significativa na temperatura de conversão dos NO_x , quando estes dois redutores foram empregados, particularmente em presença de H_2 para o catalisador com 3% em peso de Ag. Os catalisadores bimetálicos demonstraram potencial aplicação para utilização em motores que operam na condição com excesso de oxigênio e em condições de partida a frio. Os catalisadores com 0,05% em platina mostraram-se ativos para a redução catalítica seletiva do NO_x em presença de uma mistura real.

ABSTRACT

Awareness of the finiteness of the world's oil reserves and the need to reduce the level of emissions from vehicles powered by internal combustion engines have heightened interest not only in the development of more efficient vehicles but also in the development and research of new fuels and catalysts. One way of to maximize fuel efficiency is to make its combustion take place with excess oxygen. This work presents results of specific consumption and power obtained with oxygenated fuels that are totally biorenewable, such as ethanol and isoamyl alcohol, or partially biorenewable, such as ETBE, TAE and di-TAE, pure or in formulations with a base gasoline. A Honda spark-ignition engine was used to carry out tests under conditions of burn with excess fuel, stoichiometric, and with excess of oxygen. The tests indicated an increase in consumption when pure oxygenated compounds were used in comparison with the base gasoline, but this tendency decline when working in a region with excess oxygen. With ethanol, isoamyl alcohol and TAE, the power remained practically constant with the engine operating in the region with excess of oxygen. The base gasoline formulated with isoamyl alcohol showed a reduction in consumption. This study also examined the possibility of using Ag catalysts and promoters such as Co, Mn and Cu on Al_2O_3 , with the Ag and promoters deposited by the inverse microemulsion technique, and Pt/ Al_2O_3 using the wet impregnation technique for the selective catalytic reduction of NO_x in excess of oxygen. To this end, both propene and ethanol were used as reducing compounds and in synthetic mixtures simulating the emissions produced by vehicles operating in regions of burn with excess oxygen. An analysis was made of the promoting effect of the presence of hydrogen in the reactive mixture and the effect of the formation of acetaldehyde when using ethanol as a reducer. The two reducers showed a significant reduction in the NO_x conversion temperature, especially in the presence of hydrogen for the catalyst with 3% of weight in silver. The bimetallic catalysts demonstrated a potential for application in engines operating in the excess of oxygen condition and in cold-start conditions. The catalysts with 0.05% of platinum proved active for the selective catalytic reduction of NO_x in the presence of a real mixture.

1 INTRODUÇÃO

Os primeiros combustíveis utilizados em motores de combustão interna eram frações leves, retiradas da destilação atmosférica do petróleo cujos compostos possuíam intervalos de temperatura que variavam de 50 a 200 °C. Este intervalo de temperatura é muito semelhante aos das gasolinas atuais, que variam de 35 a 220 °C. No entanto, estas frações leves exigiam que o motor operasse com uma baixa taxa de compressão.

Durante a Primeira Guerra Mundial, com a necessidade de melhorar a octanagem da gasolina, passou-se a destilar um petróleo rico em aromáticos. O desenvolvimento de técnicas para a determinação da composição química da gasolina permitiu a identificação de compostos com características adequadas para serem utilizadas nos motores com maior taxa de compressão, possibilitando um maior aproveitamento da energia liberada durante o processo de combustão. Naquela época, também, foi introduzido, nas refinarias, o processo de craqueamento para aproveitar as frações pesadas do petróleo, com isso, visando à obtenção de hidrocarbonetos leves. Tal processo aumentou a formação de compostos olefínicos, porém estes, apesar de apresentarem uma boa resistência à detonação em operação em motores, são facilmente oxidáveis e levam à formação de gomas, o que causa prejuízos aos mesmos.

Na década de trinta e durante a Segunda Guerra Mundial, foram introduzidos, nas refinarias, os processos de oligomerização, alquilação, craqueamento catalítico, reforma e dessulfurização catalítica. Nos anos 50 e 60, ocorre a percepção da contaminação ambiental ocasionada por fontes móveis nos grandes centros urbanos, e então, realizam-se modificações nos motores de combustão interna com ignição por centelha (ciclo Otto) para a introdução dos conversores catalíticos. Também, nessa época, foi restringida a prática da utilização de chumbo tetraetila como aditivo antidetonante.

Em 1989, foi produzida a primeira gasolina reformulada, a qual sofreu alterações em sua composição química com a finalidade de modificar suas características físico-químicas com o objetivo de se obter uma gasolina que gerasse menor nível de emissões durante o processo de combustão, possuindo baixa pressão de vapor, baixa quantidade de benzeno e uma quantidade fixa de oxigenados¹⁻⁹.

Atualmente, devido à diminuição das fontes naturais de petróleo e a preocupação com a contaminação ambiental, tem crescido o interesse com relação aos combustíveis biorrenováveis ou parcialmente renovável, seja sua utilização como composto puro ou em formulações com gasolinas¹⁰⁻¹⁶.

Etanol é o composto oxigenado biorrenovável mais utilizado na formulação de gasolinas automotivas. O ETBE (etil terc-butil éter), que é parcialmente renovável, vem ganhando espaço no mercado de combustíveis. Também outros éteres têm sido utilizados como MTBE^{8,17-19} (metil terc-butil éter), ETBE, TAME (terc-amil metil éter) e TAEE (terc-amil etil éter), os quais apresentam vantagens em relação ao etanol devido à baixa pressão de vapor Reid (PVR), baixo calor latente de vaporização e baixa solubilidade em água²⁰⁻²².

No Brasil, a utilização do etanol já é uma prática bastante antiga ocorrendo desde 1920. Atualmente, ele pode ser utilizado na sua forma hidratada (álcool etílico hidratado combustível – AEHC), nos antigos carros movidos a etanol hidratado ou na moderna tecnologia bicombustível Flex, ou na sua forma anidra (álcool etílico anidro combustível – AEAC), em proporções que variam de 20 a 25% em volume, de acordo com a oferta do mercado interno ou dos preços do mercado internacional.

Outro exemplo de éter que pode ser empregado como aditivo em gasolinas é o di-terc-amil éter (di-TAE). Usado, na produção deste éter, o álcool isoamílico, presente na composição do óleo fusel²¹, que é um subproduto da produção do etanol e tem sido aproveitado como combustível em caldeiras. Óleo fusel é largamente produzido no Brasil devido ao grande volume de etanol utilizado no país. Álcool isoamílico é um dos cinco álcoois presentes no óleo fusel, correspondendo a aproximadamente 60% de sua composição²³⁻²⁵. Estima-se que o Brasil produza anualmente 25.000 m³ de álcool isoamílico proveniente da produção do etanol²³.

Quando incorporado na formulação da gasolina, estes compostos alteram as propriedades físico-químicas como volatilidade, densidade, viscosidade, composição, número de octanos, entalpia de combustão. Aliadas ao tipo de motor e às condições de operação, estas propriedades afetam diretamente o consumo de combustível e o nível de emissões²⁶⁻²⁷.

Em virtude das legislações tornarem-se mais restritivas com relação às emissões e ao aproveitamento energético, os fabricantes de motores têm sido levados a investir em tecnologia para a obtenção de um melhor aproveitamento do combustível, seja através de

sistemas de injeção direta de combustível, que permitem ao motor trabalhar com uma mistura ar/combustível mais pobre em diferentes cargas (cargas estratificadas); na utilização de Unidades Eletrônicas de Controle (UEC) para melhor controlar a alimentação de misturas nos motores ciclo Otto, proporcionando uma combustão mais adequada para garantir a eficiência. No entanto, para que as UEC funcionem corretamente são necessários os conhecimentos da geometria do motor e das características do combustível utilizado.

Apesar destes inúmeros avanços realizados na indústria automobilística, ainda apresentam-se limitações como (a) controle da abertura de borboleta, a qual resulta em significativas perdas durante a operação de partida; (b) propensão da gasolina ao detonamento sobre condições de baixa velocidade/alta carga, que resulta na diminuição da taxa de compressão do motor; (c) a operação estequiométrica do motor requerida para o sistema catalítico de três (3) vias de pós-combustão, que resulta em desfavoráveis propriedades de mistura (diminuição do calor específico) devido à produção de altas concentrações de dióxido de carbono (CO_2) e água (H_2O); (d) alta emissão de hidrocarbonetos não queimados (HCs) e aumento da emissão de NO devido à alta temperatura causada pela combustão estequiométrica²⁸⁻³⁰.

As limitações (a) e (c) resultam em um significativo incremento no consumo de combustível. Os catalisadores de três vias, capazes de eliminar simultaneamente monóxido de carbono (CO), monóxido de nitrogênio (NO) e HCs, permitem o controle da emissão dos óxidos de nitrogênio (NO_x) sempre que a relação ar/combustível seja mantida perto da estequiométrica. A eliminação de NO_x em condições oxidantes, como nos motores de queima pobre, não é efetiva utilizando-se catalisadores de três vias²⁸⁻³⁸. Estes catalisadores são formados por um suporte, geralmente, alumina, modificada com promotores, como óxido de cério, zircônio e com cério/zircônio e metais de transição, sendo os mais utilizados a platina e o ródio³⁹⁻⁵¹. A adição de promotores tem como objetivo alterar as propriedades do catalisador por meio de diferentes mecanismos influenciando na atividade e seletividade dos sistemas catalíticos.

Desta forma, diversos tipos de catalisadores têm sido estudados para a conversão dos NO_x em gases não tóxicos ao meio ambiente. Catalisadores de prata suportados em alumina, dependendo da concentração, são conhecidos como dos mais eficientes catalisadores para a redução catalítica seletiva (RCS) do NO_x por redutores, tais como os hidrocarbonetos e compostos oxigenados, em excesso de oxigênio⁵²⁻⁶⁰. Em particular, etanol é extremamente eficiente para a redução sobre catalisadores de prata suportada em

alumina ($\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$), o qual mostra alta tolerância à água e dióxido de enxofre (SO_2)⁶¹⁻⁶². Entretanto, a atividade de $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ para a RCS do NO_x por hidrocarbonetos leves na faixa de temperaturas baixas é limitada. Trabalhos recentes indicam que a adição de hidrogênio ao meio reacional aumenta a redução do NO_x a baixas temperaturas⁶³⁻⁶⁶. A utilização de catalisadores bimetálicos também tem sido considerada como promissora para a redução catalítica do NO_x ⁶⁶⁻⁷³.

A partir dessa perspectiva, o presente estudo avaliou os compostos oxigenados (etanol, ETBE, TAE, di-TAE e álcool isoamílico) puros e em formulações com gasolinas automotivas (10, 20 e 30% em massa) em testes de desempenho em motor ciclo Otto o qual foi instrumentalizado para permitir o controle da formação da mistura ar/combustível. Os ensaios foram realizados com rotação e carga fixa, nas regiões de queima rica, estequiométrica e pobre, determinando o consumo específico de combustível em função da concentração do oxigênio nos gases de descarga.

Os testes de emissões foram realizados em etapas distintas. Na primeira etapa, utilizou-se uma mistura sintética contendo 1000 mg L^{-1} (ppm) de NO , 120 mg L^{-1} de NO_2 e 10 mg L^{-1} de N_2O , e como redutores foram utilizados propeno e etanol em excesso de oxigênio (região pobre). Adicionalmente, analisou-se o efeito promotor da presença do hidrogênio na mistura reativa. As reações foram acompanhadas com auxílio de um espectrofotômetro de infravermelho, com transformada de Fourier (FTIR), empregando-se uma célula de múltipla reflexão e DRIFTS^{56-57,61}.

Em uma segunda etapa, foram realizados testes utilizando-se uma mistura real proveniente dos gases da descarga obtida na região com excesso de oxigênio, para a análise do óxido de nitrogênio (NO) através de quimiluminescência⁷⁴⁻⁷⁶. Com a fração líquida condensada e gerada no processo de combustão, foram analisados os hidrocarbonatos não queimados presentes através de microextração em fase sólida no modo headspace (HS-SPME)⁷⁷⁻⁹⁵, utilizando-se cromatografia gasosa com detector de ionização em chama (GC-FID)⁹⁶⁻¹⁰⁴. Os testes foram realizados na região com excesso de oxigênio antes e após o sistema catalítico.

Para os testes de atividade catalítica de oxi-redução foram empregados catalisadores nas concentrações de 1,5% (1,5Ag) e 3,0% (3,0Ag) em peso de prata suportada sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, sintetizados pelo método de microemulsão^{56,105} e 0,05% (0,05Pt) e 0,5% (0,5Pt) em peso de platina sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sintetizados por impregnação por umidade incipiente¹⁰⁶.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Após quase um século de aplicações tecnológicas visando à produção de veículos de alta performance, segurança e de melhor conforto, a indústria automobilística encontra-se agora face a face com dois importantes desafios: a redução do consumo de combustível, em virtude de que a fonte primária de combustível é baseada em combustíveis fósseis cujas reservas estão limitadas; e a minimização de problemas resultantes do tráfego automobilístico, especialmente com relação às emissões de contaminantes atmosféricos.

Até o início da década de 1970, difundiram-se, no mundo inteiro, esforços da indústria automobilística para aumentar a produção e desenvolver tecnologias para aumentar a potência de motores. Preocupações com o consumo de energia, proteção ambiental e segurança, quando não completamente ignoradas, foram deixadas para o segundo plano.

Como resultado disto, em 1970, a média de consumo de combustíveis dos automóveis da América do Norte ficou na ordem de 17 L/100 km. Na Europa, os veículos a gasolina operavam com excesso de combustível, resultando num consumo em torno de 10 a 30% a mais com relação à região estequiométrica. Os motores eram projetados para operar em altas velocidades, desse modo, revertendo em alto consumo específico¹⁰⁷.

A crise do petróleo de 1973 iniciou a política de conservação de energia, especialmente, na Europa, com a implementação de uma série de técnicas, legislações ou medidas de incentivo. As medidas adotadas atuaram diretamente no desenvolvimento de sistemas de controle que resultassem em diminuição do consumo de combustível. Incentivos fiscais foram dados para apoiar o desenvolvimento e o uso de novos combustíveis. Na França, foi estimulado o uso do diesel, o qual possui alta eficiência térmica.

Em 1978, os Estados Unidos iniciou a ação para reduzir o consumo dos combustíveis com a introdução do regulamento da *Corporate Average Fuel Economy* (CAFE), o qual tem sido usado, desde então, para estabelecer o limite da média de consumo anual e que é aplicada na indústria automobilística para a fabricação dos

veículos¹⁰⁷. Estas ações, tomadas tanto pelos Estados Unidos como pela Europa, resultaram em considerável redução na média de consumo de combustíveis.

No Brasil, segundo dados do Ministério de Ciência e Tecnologia, a frota de veículos nacional é um elemento fundamental para avaliação do consumo de combustível e nível de emissões. A Figura 1 destaca a evolução da frota de veículos leves por habitante e a Figura 2 mostra a projeção do consumo de combustível até 2018¹⁰⁸.

Com respeito às emissões, as pesquisas começaram nos últimos 30 a 40 anos. A primeira iniciativa com relação a uma regulamentação começou em 1966, com o *Clean Air Act*¹⁰⁹. Na Europa, a legislação das emissões dos gases da descarga começou a vigorar durante a década de 1960¹¹⁰. O *Institut Français du Pétrole* foi provavelmente a primeira organização de pesquisa a desenvolver um método para o cálculo das emissões de óxido de nitrogênio¹¹¹.

Regulamentos que controlam o nível de emissões cresceram nos últimos anos, principalmente na América do Norte, Japão e Europa¹⁰⁷.

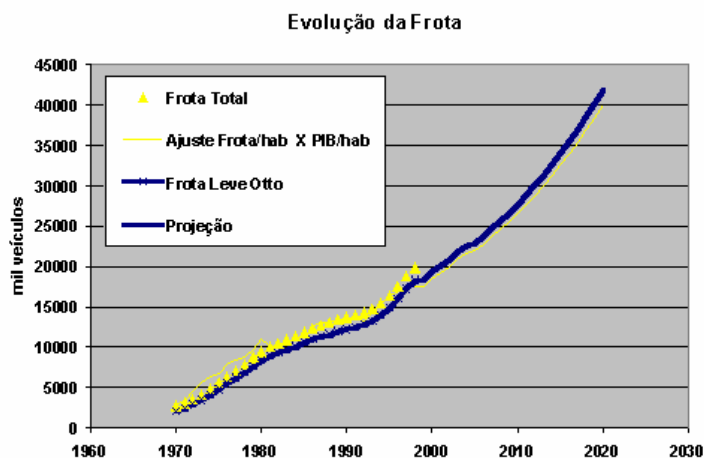


Figura 1. Evolução da frota de veículos leves, ajustada em função de dados obtidos em função do crescimento do Produto Interno Bruto (PIB) por habitante. [Fonte: Ministério da Ciência e Tecnologia]¹⁰⁸

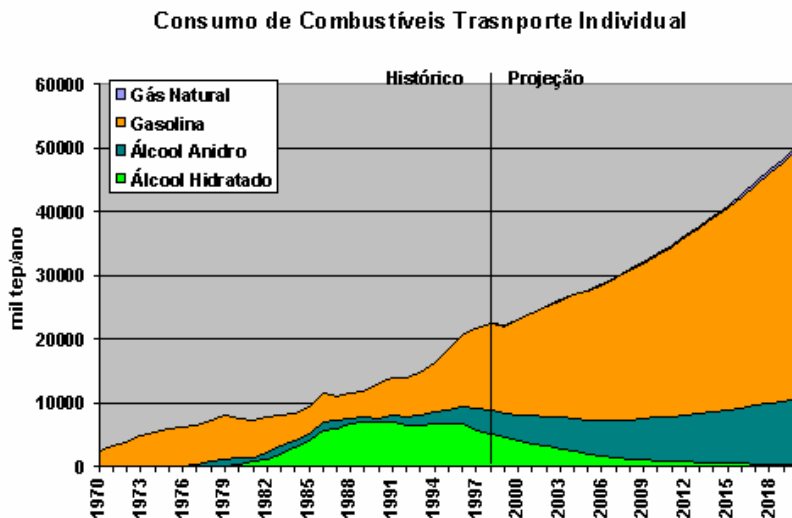


Figura 2. Participação histórica e projeção do consumo de combustíveis nos veículos leves ciclo Otto (prioritariamente destinado ao transporte individual).

[Fonte: Ministério da Ciência e Tecnologia]¹⁰⁸

O Protocolo de Quioto é consequência de uma série de eventos iniciados com a *Toronto Conference on the Changing Atmosphere*, no Canadá (outubro de 1988), seguida pelo *IPCC's (First Assessment Report)* em Sundsvall, Suécia (agosto de 1990), e que culminou com a *Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre a Mudança Climática* (CQNUMC, ou UNFCCC em inglês) na ECO-92, no Rio de Janeiro, Brasil (junho de 1992). Esta constituiu-se no protocolo de um tratado internacional com compromissos mais rígidos à redução da emissão dos gases que provocam o efeito estufa, considerados, de acordo com a maioria das investigações científicas, como causa do aquecimento global. Por ele propõe-se um calendário pelo qual os países desenvolvidos têm a obrigação de reduzir a emissão de gases do efeito estufa em, pelo menos, 5,2% em relação aos níveis de 1990, no período entre 2008 e 2012¹¹².

Atualmente, uma proposta para determinar limites nas emissões de dióxido de carbono de carros novos e vans vendidos na União Européia foi apresentada pela Comissão Européia. A nova legislação, se aprovada pelos estados membros, obrigará os novos carros comercializados na Europa a produzirem uma média de 120 gramas de CO₂ por quilômetro rodado até 2012. Hoje, os veículos emitem cerca de 163 gramas de CO₂ por quilômetro (g km⁻¹)¹¹³.

No Brasil, a Companhia Tecnológica de Saneamento Ambiental (CETESB) é o órgão técnico conveniado pelo Instituto Brasileiro do Meio Ambiente (IBAMA) para assuntos de homologação de veículos em âmbito nacional, tendo também a

responsabilidade pela implantação e operacionalização do Programa de Controle de Poluição do Ar por Veículos Automotores (PROCONVE). A CETESB adaptou as metodologias internacionais às necessidades brasileiras e desenvolveu os fundamentos técnicos para combater a poluição gerada pelos veículos automotores, que serviram de base para que o CONAMA criasse o programa PROCONVE. Assim, todos os novos modelos de veículos e motores nacionais e importados são submetidos obrigatoriamente à homologação quanto à emissão de poluentes. Para tal, são analisados os parâmetros de engenharia do motor e do veículo relevantes à emissão de poluentes, sendo também submetidos a rígidos ensaios de laboratório, em que as emissões de escapamento são quantificadas e comparadas aos limites máximos em vigor.

Desde que foi implantado, em 1986, o programa reduziu a emissão de poluentes de veículos novos em cerca de 97%, por meio da limitação progressiva da emissão de poluentes, através da introdução de tecnologias como novos catalisadores, injeção eletrônica de combustível e melhorias nos combustíveis automotivos¹¹⁴.

As Tabelas 1 e 2, a seguir, apresentam limites máximos de emissão para veículos leves novos e para veículos leves comercializados no país¹¹⁴. O PROCONVE foi baseado na experiência internacional dos países desenvolvidos e exige que os veículos e motores novos atendam a limites máximos de emissão, em ensaios padronizados e com combustíveis de referência. O programa impõe ainda a certificação de protótipos e de veículos da produção, a autorização especial do órgão ambiental federal para uso de combustíveis alternativos, o recolhimento e reparo dos veículos ou motores encontrados em desconformidade com a produção ou o projeto e proíbe a comercialização dos modelos de veículos não homologados segundo seus critérios.

A necessária redução das emissões de origem veicular para atender a demandas de proteção à saúde pública nos conglomerados urbanos, implica no desenvolvimento de tecnologia local quanto ao projeto de motores e sistemas de controle de emissões, equiparando-os aos procedimentos internacionais de países desenvolvidos. Nesse sentido, o IBAMA e a CETESB, juntamente com o segmento dos fabricantes/importadores de veículos automotores rodoviários e os refinadores de petróleo, começaram a discutir, em 2002, a segunda etapa do PROCONVE, visando instituir limites de emissão mais restritos para os veículos no período 2004-2012. Isso culminou no estabelecimento da Resolução CONAMA 315/02, que fixou novas etapas para o controle das emissões de veículos leves, pesados e motores de aplicação veicular nesse período¹¹⁴.

Tabela 1. Limites máximos de emissão para veículos leves novos.

Ano	CO (g/Km)	HC (g/Km)	NO _x (g/Km)	RCHO ² (g/Km)	MP ³ (g/Km)	EVAP. ⁴ (g/teste)
89-91	24	2,10	2,0	-	-	6
92-966	24	2,10	2,0	0,15	-	6
92-93	12	1,20	1,4	0,15	-	6
Mar/95	12	1,20	1,4	0,15	0,05	6
Jan/97	2	0,30	0,6	0,03	0,05	6
Mai/03	2	0,30	0,6	0,03	0,05	2
Jan/05 (40%)	2	0,16 ⁵ ou 0,30 ⁶	0,25 ⁷ ou 0,60 ³	0,03	0,05	2
Jan/06 (70%)	2	0,16 ⁵ ou 0,30 ⁶	0,25 ⁷ ou 0,60 ³	0,03	0,05	2
Jan/07 (100%)	2	0,16 ⁵ ou 0,30 ⁶	0,25 ⁷ ou 0,60 ³	0,02	0,05	2
Jan/09	2	0,05 ⁵ ou 0,30 ⁶	0,12 ⁷ ou 0,25 ³	0,02	0,05	2

1 - Medições de acordo com a NBR6601 (US-FTP75) e conforme as Resoluções CONAMA n° 15/95 e n° 315/02.

2 - Apenas para veículos do ciclo Otto. Aldeídos (RCHO) totais de acordo com a NBR 12026.

3 - Material particulado (MP) Apenas para veículos do ciclo Diesel.

4 - Evaporados (EVAP.) Apenas para veículos do ciclo Otto, exceto a Gás Natural Veicular (GNV).

5 - Hidrocarbonetos não metano (NMHC).

6 - Hidrocarbonetos totais somente para veículos a GNV que também atendem ao item (5).

7 - Apenas para veículos do ciclo Otto, inclusive a GNV.

[Fonte: CETESB]¹⁴

Tabela 2. Limites máximos de emissão para veículos leves comerciais novos.

Ano	M.T.M kg ³	M.V.E kg ³	Ciclo Teste	CO (g/Km)	HC (g/Km)	NOx (g/Km)	RCHO ² (g/Km)	MP ⁴ (g/Km)	CO ⁶ ML (%)	Evap ⁷ (g/teste)
Jan/98	≤3856	≤1700	FTP 75	2,0	0,3	0,6	0,03	0,12	0,50	6,0
Mai/03	≤3856	≤1700	FTP 75	2,0	0,3	0,6	0,03	0,12	0,50	2,0
Jan/05 (40%)	≤3856	≤1700	FTP 75	2,0	0,16 ⁸	0,25 ¹⁰	0,03	0,08	0,50	2,0
Jan/06 (70%)	≤3856	≤1700	FTP 75	2,0	ou	0,03	0,03	0,08	0,50	2,0
Jan/07 (100%)	≤3856	≤1700	FTP 75	2,0	0,30 ⁹	0,60 ⁵	0,03	0,08	0,50	2,0
Jan/09	≤3856	≤1700	FTP 75	2,0	0,05 ⁸	0,12 ¹⁰	0,02	0,05	0,50	2,0
Jan/09	≤3856	≤1700	FTP 75	2,0	0,30 ⁹	0,25 ⁵	0,02	0,05	0,50	2,0
Jan/98	≤3856	>1700	FTP 75	6,2	0,5	1,4	0,06	0,16	0,50	6,0
Mai/03	≤3856	>1700	FTP 75	6,2	0,5	1,4	0,06	0,16	0,50	2,0
Jan/05 (40%)	≤3856	>1700	FTP 75	2,7	0,20 ⁸	0,43 ¹⁰	0,06	0,10	0,50	2,0
Jan/06 (70%)	≤3856	>1700	FTP 75	2,7	ou	0,06	0,06	0,10	0,50	2,0
Jan/07 (100%)	≤3856	>1700	FTP 75	2,7	0,50 ⁹	1,00 ⁵	0,06	0,10	0,50	2,0
Jan/09	≤3856	>1700	13 modos	2,7	0,06 ⁸	0,25 ¹⁰	0,04	0,10	0,50	2,0
Jan/09	≤3856	>1700	13 modos	2,7	0,5 ⁹	0,43 ⁵	0,04	0,10	0,50	2,0
Jan/96	≥2000 ¹¹		13 modos	4,9	1,20	9,00	-	0,7 ¹² ou 0,4 ¹³	-	-
Jan/00	≥2000 ¹¹			4,0	1,10	7,00	-	0,15	-	-
Jan/05 (40%)	≥2000 ¹¹		ESC+	2,1	0,66	5,00	-	0,10 ou	-	-
Jan/06(100%)	≥2000 ¹¹		ELR ^{14,15}	2,1	0,66	5,00	-	0,13 ¹⁶	-	-
Jan/05 (40%)	≥2000 ¹¹		ETC ¹⁷	5,45	0,78	5,00	-	0,16 ou	-	-
Jan/06 (100%)	≥2000 ¹¹		ECT ¹⁷	5,45	0,78	5,00	-	0,21 ¹⁶	-	-
Jan/09	≥2000 ¹¹		ESC+	1,5	0,46	3,50	-	0,02	-	-
Jan/09	≥2000 ¹¹		ELR ¹⁸	1,5	0,46	3,50	-	0,02	-	-
Jan/09	≥2000 ¹¹		ELR ¹⁹	4,0	0,55	3,50	-	0,03	-	-

1 - Conforme Resolução Conama n° 15/95 e 315/02.

2 - M.T.M. = Massa Total Máxima.

3 - M.V.E. = Massa de Veículo para Ensaio.

4 - RCHO = Total de formaldeído e acetaldeído, apenas para veículos com motor Otto.

5 - Apenas para veículos com motor Diesel.

6 - Apenas para veículos com motor Otto. ML: marcha lenta

7 - Apenas para veículos com motor Otto, exceto para o GNV.

8 - Hidrocarbonetos não metano, apenas motores Otto, inclusive GNV.

9 - Hidrocarbonetos totais, apenas para motores a GNV.

10 - Para motores Otto, inclusive a GNV.

11 - Procedimento opcional, apenas para veículos a diesel, com as emissões expressas em g/kWh.

12 - Para motores até 85kW.

13 - Para motores com mais de 85kW

14 - Exceto para motores a GNV.

15 - Limite de opacidade para motores do ciclo Diesel no ciclo ELR (ciclo europeu de resposta em carga) = 0,8 m (-1).

16 - Somente para motores até 0,75L/cilindro e rotação de potência nominal acima de 3000m (-1).

17 - Para motores do ciclo Diesel com pós-tratamento de emissões (que deverão atender também ao item 14) e para motores a GNV.

18 - Limite de opacidade para motores do ciclo Diesel no ciclo ELR = 0,5m (-1).

19 - Motores do ciclo Diesel atenderão aos limites nos ciclos ESC (ciclo europeu de regime constante), ELR e ETC (Ciclo europeu de resposta em regime transiente). Motores a GNV atenderão apenas a este item.

[Fonte: CETESB]¹⁴

2.1 COMPOSTOS OXIGENADOS COMO COMPONENTES PARA AS GASOLINAS

O uso de compostos oxigenados na gasolina, tais como álcoois, teve início na década de 1920, quando os altos índices antidetonante do metanol e etanol foram extremamente valorizados impulsionando o uso destes componentes para formulações de gasolinas, pois, nessa época, somente produtos de baixa octanagem estavam disponíveis nos processos de refinaria. No entanto, a mistura de álcoois na gasolina continuou em pequena extensão, num limitado número de misturas depois da Segunda Guerra Mundial. Seu uso estendeu-se consideravelmente na década de 1970, quando se tornou viável economicamente em virtude do rápido aumento no preço do petróleo. Éteres também passaram a serem usados nesta época. A importância dos oxigenados aumentou e as refinarias começaram a valorizar seu potencial benefício, pois permitiam aumentar os estoques de gasolina e também a sua octanagem, uma vez que o uso de compostos de chumbo estava limitado devido à sua toxicidade. Desse modo, os oxigenados tornaram-se uma alternativa para aumentar a demanda da qualidade¹¹⁵. Eles também reduziram a dependência petróleo estabilizando o mercado. O grande benefício da utilização dos oxigenados consiste na redução das emissões do CO e HCs, principalmente nas áreas onde a legislação exige um nível mínimo⁹.

Mundialmente, somente dois tipos de compostos oxigenados, álcoois e éteres, são usados em quantidade significativa na gasolina, isto é, com concentrações maiores que 1 ou 2%¹¹⁵. Os principais álcoois e éteres são:

Álcoois: Metanol (MeOH)

Etanol (EtOH)

Isopropanol (IPA)

t-Butanol (TBA)

Misturas de álcoois de C₁ a C₅

Éteres: Metil tert-butil éter (MTBE)

tert-amil metil éter (TAME)

Di-iso propil éter (DIPE)

Etil tert-butil éter (ETBE)

Misturas de éteres

Devido à sua fraca solubilidade em gasolina quando a água está presente, metanol é usado como cosolvente, tal como no TBA, e merece cuidado no manuseio para minimizar o contato com a água. Com os éteres esta tendência é menos acentuada.

O MTBE é muito utilizado nos Estados Unidos da América (EUA) e Europa, entretanto o seu uso tem sofrido restrições em virtude de sua alta solubilidade em água, além de seu efeito tóxico e seus produtos de degradação, os quais se tornaram objetos de preocupação ambiental¹¹⁶⁻¹¹⁷. Na Europa, o aditivo oxigenado mais utilizado é o ETBE¹¹⁸. O TAME e o TAEE apresentam crescente interesse como aditivos oxigenados^{107,119-121}.

Industrialmente, o MTBE e o ETBE¹¹⁸ são obtidos pela eterificação do isobuteno (usualmente presente em uma mistura de isômeros C₄) com metanol (síntese do MTBE) ou etanol (síntese do ETBE). Os éteres TAME e TAEE¹²¹ (terc-amil etil éter) são produzidos a partir da eterificação dos isômeros 2-metil-buteno-1(2MB-1) e 2-metil-buteno-2 (2MB-2) (presentes em uma mistura de isômeros C₅) com metanol (síntese do TAME) ou etanol (síntese do TAEE). Existem plantas de produção do TAME, principalmente em países europeus, porém o TAEE ainda não é produzido industrialmente¹²¹. Outro exemplo de éter oriundo de correntes olefínicas C₅ é o di-terc-amil éter (di-TAE), produzido a partir da reação dos isoamilenos reativos (2MB-1 e 2MB-2) com álcool isoamílico, presente na composição do óleo fusel²¹. Óleo fusel é um subproduto da produção do etanol e tem sido utilizado como combustível em caldeiras. Óleo fusel é largamente utilizado no Brasil devido ao grande volume de etanol produzido no país. Álcool isoamílico é um dos cinco álcoois presentes no óleo fusel, correspondendo a aproximadamente 60% de sua composição²³⁻²⁵. Estima-se que o Brasil produza anualmente 25.000 m³ de álcool isoamílico proveniente da produção do etanol²³.

O etanol pode ser obtido por fermentação e destilação da biomassa, sendo considerado como fonte de energia renovável¹²², enquanto ETBE, TAEE e di-TAE são de fonte parcialmente biorenovável.

Durante a Segunda Guerra Mundial, o etanol foi considerado uma estratégia para abastecimento de veículos. Por volta de 1955, muitas pesquisas e experimentos foram realizados utilizando benzol, mistura rica em benzeno e outros aromáticos.

Combustíveis com etanol foram utilizados na França durante a década de 1950, com uma mistura composta por 75% de gasolina, 15% de etanol e 10% de benzol. De 1960 a 1975, o uso do etanol cessou quase completamente em todos os países¹⁰⁷.

No Brasil, o uso de etanol anidro combustível (AEAC) é prática antiga e, já na década de 1920, este produto era empregado puro ou misturado à gasolina com a finalidade de minimizar as crises de superprodução da indústria açucareira. Seu uso tornou-se obrigatório na gasolina comercial, inicialmente na proporção de 5% v/v¹²³. Em 1975, o governo brasileiro lançou o programa Proálcool¹²⁴⁻¹²⁶, o qual inclui a produção de etanol proveniente da cana-de-açúcar em larga escala, incluindo dois diferentes modos de uso do etanol, ou seja, um pela adição de 20% do álcool etílico anidro combustível (AEAC) na gasolina; e o outro pela utilização direta de álcool etílico hidratado combustível (AEHC) para abastecimento de carros especialmente desenhados. Automóveis que consomem álcool e/ou gasolina foram lançados em 1991, nos EUA¹²⁷. No Brasil, hoje, 10% da frota nacional utiliza o sistema flex. Em maio de 2006, 76% dos carros novos vendidos no Brasil tinham motores bicombustível. É um índice que, pelos cálculos das montadoras e fornecedoras de componentes, deveria ser atingido somente em 2010. A Volkswagen, que lançou o primeiro carro flex em 2003, anunciou que, a partir de julho de 2006, só produziria carros com motores bicombustível, num claro sinal de confiança na tecnologia¹²⁷⁻¹²⁸.

A *Environmental Protection Agency* (EPA) nos Estados Unidos expõe que álcoois alifáticos e glicóis, éteres e poli éteres podem ser adicionados à gasolina em proporções que não excedam a 2,7% m/m¹¹⁵.

A *European Community* segue o uso de monoálcoois e éteres com pontos de ebulição mais baixos que o da gasolina padrão utilizada no mercado. Os éteres devem conter moléculas com cinco ou mais átomos de carbono. A Tabela 3 elenca os compostos oxigenados e suas proporções autorizadas na mistura com a gasolina¹¹⁵.

Tabela 3. Limites de Oxigenados da Comunidade Européia em Diretiva 65/536/EEC.

<i>Composto oxigenado</i>	<i>A</i> (% Volume)	<i>B</i> (% Volume)
Metanol, com agentes estabilizantes	3%	3%
Etanol, se necessário com agentes estabilizantes	5%	5%
Álcool isopropil	5%	10%
TBA	7%	7%
Álcool isobutílico	7%	10%
Éteres contendo 5 ou mais -átomos de carbono por molécula	10%	15%
Outros oxigenados orgânicos definidos no Anexo I	7%	10%
Mistura de alguns oxigenados orgânicos definidos no Anexo I	2,5% *	3,7% *

* de oxigênio em peso, não excedendo o limite individual fixado para cada composto.
[Fonte: Owen, 1990]¹¹⁵.

No Brasil, o percentual do etanol na gasolina tem variado, ao longo dos anos, como resultado de alterações governamentais e de políticas internas de energia em resposta ao preço do açúcar e álcool no mercado internacional. Hoje, a adição de etanol na gasolina varia de 15 a 25% v/v, dependendo da disponibilidade do produto no mercado internacional¹²⁹⁻¹³⁰. Em termos de octanagem, a gasolina brasileira é comparável à produzida na América do Norte e Europa⁴.

2.2 CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DOS OXIGENADOS

A Tabela 4 apresenta algumas das mais importantes propriedades dos componentes oxigenados mais utilizados na gasolina comparada com uma gasolina convencional¹³¹⁻¹³². O maior conteúdo de oxigênio e a baixa relação ar/combustível na região estequiométrica reduzem a energia liberada por unidade de massa de combustível da mistura quando adicionados na gasolina. O poder calorífico baixo dos oxigenados pode adversamente influir na economia dos combustíveis. A habilidade dos álcoois para formar azeótropos com os componentes da gasolina vai modificar inteiramente as características da mistura, entre elas, a volatilidade.

Tabela 4. Algumas propriedades físico-químicas dos oxigenados e da gasolina.

<i>Propriedade</i>	<i>Metanol</i>	<i>Etanol</i>	<i>IPA</i>	<i>TBA</i>	<i>MTBE</i>	<i>ETBE</i>	<i>TAME</i>	<i>Gasolina</i>
Fórmula	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	(CH ₃) ₂ CHOH	(CH ₃) ₃ COH	(CH ₃) ₃ COCH ₃	(CH ₃) ₃ COC ₂ H ₅	(CH ₃) ₂ (C ₂ H ₅)COC H ₃	C ₄ a C ₁₂
Peso molecular (g mol ⁻¹)	32	46	60	74	88	102	102	100 -105
Ar/Combustível (λ = 1)	6,45	9,0	10,3	11,1	11,7		12,1	14,7
Massa específica (20 °C)	0,796	0,794	0,789	0,791	0,744	0,742	0,77	0,72-0,78
Composição (%m)								
Carbono	37,5	52,2	60,0	64,8	68,1	70,5	70,5	85-88
Hidrogênio	12,6	13,1	13,4	13,6	13,7	13,8	13,8	12-15
Oxigênio	49,9	34,7	26,6	21,6	18,2	15,7	15,7	0

[Fonte: American Petroleum Institute, 1988]¹³¹⁻¹³²

2.2.1 Influência dos oxigenados na qualidade da gasolina

2.2.1.1 Volatilidade

A Pressão de Vapor Reid (PVR) é uma medida da pressão de vapor do combustível a 37,8 °C¹³³. A pressão de vapor de uma mistura complexa, como é a gasolina, a uma dada temperatura, é a pressão na qual o equilíbrio líquido vapor é estabelecido. A volatilidade está diretamente relacionada com a pressão de vapor e a entalpia de vaporização.

A tendência mundial é a redução nos parâmetros de volatilidade dos combustíveis, como a pressão de vapor na gasolina. Isso porque combustíveis com elevadas pressões de vapor favorecem as emissões de compostos orgânicos voláteis (VOCs)¹³⁴⁻¹⁴⁴ por automóveis.

A presença de álcoois, particularmente de metanol, causa um forte efeito na PVR da gasolina, conforme apresenta a Figura 3¹¹⁵.

O aumento da PVR, quando o metanol é adicionado à mistura de hidrocarbonetos, pode afetar a economia de combustível, favorecido pelas perdas de VOCs. No entanto, existe um mínimo necessário para partida de motores a baixas temperaturas. Combustíveis com baixas pressões de vapor e elevadas entalpias de vaporização apresentam dificuldades para vaporização completa no coletor de admissão, dificultando o processo de combustão e diminuindo o rendimento do motor. Quanto maior a entalpia de vaporização menor será a temperatura no coletor de admissão, aumentando o rendimento volumétrico de êmbolo, pois a densidade da mistura aumenta e, assim, a massa de combustível a ser oxidada, favorecendo o aumento da potência do motor.

Os oxigenados como o etanol, MTBE, ETBE, TAME e TBA possuem altas pressões de vapor, no entanto, quando são adicionados às gasolinas, eles aumentam a pressão de vapor das misturas tornando-os mais atrativos para o mercado¹⁴⁵. Por outro lado, consideráveis progressos têm se concretizado na indústria automobilística com relação aos sistemas de injeção²⁹.

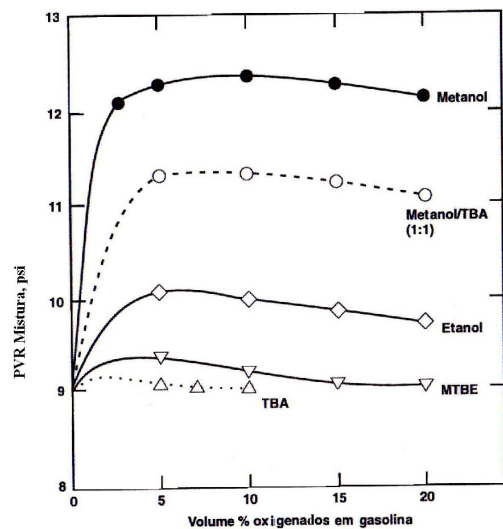


Figura 3. Efeito da pressão de vapor com o aumento da concentração de oxigenados nas misturas com gasolina.
[Fonte: Owen, 1990]¹¹⁵

A Figura 4 ilustra a influência na curva de destilação ASTM D 86¹⁴⁶ pela adição de vários oxigenados na gasolina. É possível observar-se que a curva sofre distorções pela adição de álcoois. À medida que o peso molecular dos álcoois aumenta este efeito torna-se menos acentuado e o intervalo de temperatura influenciado move-se para cima, na curva.

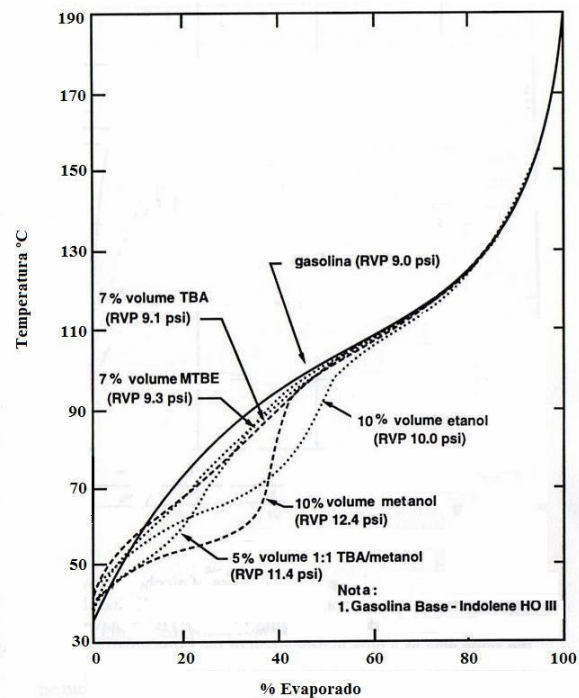


Figura 4. Efeito dos oxigenados na destilação.
[Fonte: Owen, 1990]¹¹⁵

Éteres não apresentam o mesmo efeito de deslocamento em uma determinada parte da curva de destilação, mas em toda a extensão da mesma, dependendo do éter e da gasolina utilizada^{2-4,9-11,147-148}.

2.2.1.2 Densidade

Quando certos álcoois são misturados à gasolina, ocorre uma mistura com volume não ideal, tendo um ganho no volume. Por exemplo, a adição de 5% de TBA na gasolina apresenta um valor para a densidade relativa de mistura de aproximadamente 0,75; enquanto a densidade real do composto puro é de 0,785¹⁴⁹. Este aumento de volume, o qual é ligeiramente menor para misturas com metanol e TBA, terá como vantagem a economia de combustível em áreas onde a gasolina é misturada por peso ou mesmo por volume. Este fato precisa ser levado em consideração quando ocorre necessidade de estocagem. Os éteres não apresentam este efeito.

2.2.1.3 Octanagem

O índice de octano de uma gasolina é sua capacidade de resistir à auto-ignição. É determinado em um motor padrão que consiste, essencialmente, de um motor monocilindro, com taxa de compressão variável desenvolvido pelo Comitê Cooperativo de Pesquisa em Combustíveis (*Cooperative Fuel Research Committee-CFR*), em que são utilizados dois valores para determinar o índice antidetonante: o número de octano pesquisa (*Research Octane Number-RON*)¹⁵⁰ e o número de octano motor (*Motor Octane Number-MON*)¹⁵¹, sendo determinados sob diferentes condições de operação do motor CFR. O RON avalia a resistência quando o motor está operando em condições mais suaves, baixa rotação, simulando uma condição em estrada. Enquanto o MON avalia a resistência da gasolina à detonação quando o motor está operando em condições mais severas, em alta rotação e plena carga, como acontece na subida com marcha reduzida à alta rotação simulando uma condição de condução em cidade. Através da média aritmética dos dois valores, obtém-se o índice antidetonante (IAD). A diferença entre o RON e MON é chamada de sensibilidade¹⁰⁷.

Álcoois e éteres apresentam alto número de octanos, os quais são usualmente maiores que 100¹⁰⁷. A Tabela 5 apresenta intervalos de octano de misturas, que foram obtidos utilizando-se diferentes gasolinas e com concentrações de oxigenados dentro dos

limites estipulados (Tabela 3). Na prática, deve-se levar em consideração que os valores de IAD de mistura vão depender também do tipo de gasolina, concentração do oxigenado e do tipo de motor utilizado¹¹⁵.

Tabela 5. Valores aproximados de octano de misturas de oxigenados com gasolina.

	<i>RON de mistura</i>	<i>MON de mistura</i>
Metanol	127-156	99-104
Etanol	120-135	100-106
Tert-butanol	104-110	90-98
Metanol/TBA 50/50	115-123	96-104
MTBE	115-123	98-105
TAME	111-116	98-103
ETBE	110-119	95-104

[Fonte: Owen, 1990]¹¹⁵.

2.3 EFEITO DOS OXIGENADOS NAS MISTURAS COM GASOLINA NA PERFORMANCE DE VEÍCULOS

2.3.1 Performance antidetonante na estrada

O alto índice antidetonante de misturas oxigenadas é importante e atrativo às refinarias, e para confirmar este benefício da octanagem são realizados testes em estrada. Algumas questões têm surgido com relação à validade dos testes de performance de octanagem de alguns oxigenados adicionados na gasolina, quando em testes de estrada¹⁵²⁻¹⁵³. Certos trabalhos têm mostrado uma boa correlação¹⁵⁴.

O programa *Coordinating Research Council (CRC)*¹⁵⁴, nos Estados Unidos, mostrou que, em combustíveis regulares, com a borboleta aberta, todos os oxigenados testados, incluindo álcoois e éteres, aumentaram a performance de IAD quando adicionados à gasolina, entretanto, ao se usar uma gasolina Premium, este efeito não foi evidente. A performance de testes de octanagem para alta velocidade com alguns oxigenados, particularmente metanol, tem se mostrado relativamente pobre¹⁵⁵. MTBE não mostrou perda de octanagem em testes de alta velocidade¹⁵⁶.

Estudos realizados na Europa usando diferentes oxigenados adicionados em gasolinas com mesmos RON e MON mostraram os seguintes resultados¹¹⁵:

- Baixos níveis de olefinas (10%) aceleram o desempenho de todos os combustíveis que contêm os oxigenados, apresentando maiores valores de octanagem que os iniciais. Para a maioria dos oxigenados, quando se usa o conteúdo máximo de oxigênio permitido, ocorre uma redução do valor inicial

em torno de 0,5. Quando o número de olefinas é alto (20%), resultados inversos são encontrados.

- À velocidade constante, etanol e metanol, mostraram o maior aumento de performance com relação à octanagem; enquanto MTBE e misturas de éteres apresentaram um efeito negligenciável.

Por conseguinte, pode-se inferir que o real efeito dos oxigenados em formulações com gasolina irá depender do veículo utilizado e também da composição do combustível.

2.3.2 Com relação ao consumo

Combustíveis contendo oxigênio possuem valores mais baixos de poder calorífico que a gasolina convencional, desta forma esperava-se que houvesse um aumento no consumo. Na prática, ocorrem perdas na economia por esta razão, no entanto estas são minimizadas pelo ganho em eficiência energética causada pelo empobrecimento da relação ar/combustível. Somando-se a isso, a maioria dos compostos oxigenados apresenta a tendência para aumentar a densidade da mistura com gasolinas, dessa forma, minimizando as possíveis perdas de economia, dentro dos limites permitidos para veículos não adaptados para a utilização deste tipo de combustível^{155,157-158}.

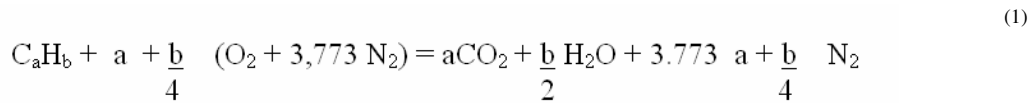
2.3.3 Com relação a aspectos ambientais

2.3.3.1 Combustão em motores a gasolina

Na combustão, o componente reagente do ar é o oxigênio. O restante dos gases existentes no ar é considerado inerte (nitrogênio e argônio). O ar contém 20,9% de oxigênio e 78,6% de nitrogênio em volume. Também, contém argônio em torno de 0,5% por volume e outros gases raros, os quais estão presentes em traços e, usualmente, associados com o nitrogênio.

As relações de combustão são chamadas, quando balanceadas quimicamente, de estequiométricas e dependem da conservação de massa de cada elemento químico dos reagentes, da composição relativa do combustível e da proporção necessária entre o combustível e o ar. Se o oxigênio disponível for suficiente, o combustível hidrocarboneto pode ser completamente oxidado. Neste caso, o carbono existente no combustível é

convertido em dióxido de carbono; e o hidrogênio (H₂), em água (H₂O). Em geral, a combustão em motores realiza-se a partir do ar atmosférico que apresenta, para cada mol de oxigênio, 3,773 moles de nitrogênio¹⁵⁹⁻¹⁶⁰. Com isto, em um processo de combustão completa de um hidrocarboneto de composição molecular C_aH_b com o ar, a equação geral é descrita abaixo:

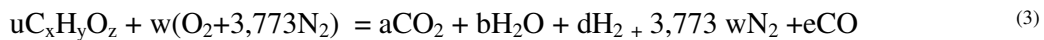


A equação (1) define a proporção estequiométrica entre o ar e o combustível, ou seja, a quantidade suficiente de oxigênio para converter todo o combustível em produto completamente oxidado. Considerando os pesos moleculares do oxigênio, nitrogênio atmosférico, carbono e hidrogênio como 31,998; 28,16; 12,011 e 1,008 respectivamente, através da equação (2), é possível obter a relação ar/combustível, dependendo da composição do hidrocarboneto C_aH_b, onde $y = b/a$.

$$\frac{A}{F_s} = \frac{\text{massa de ar}}{\text{massa de combustível}} = \frac{(1 + y/4) \times (32 + 3,773 \times 28,16)}{12,011 + 1,008 y} = \frac{34,56 (4 + y)}{12,011 + 1,008 y} \quad (2)$$

Onde “A” representa a massa de ar, “F” é a massa de combustível, “s” representa a condição estequiométrica e “y” é a relação entre o número de carbonos e hidrogênios do combustível ($y=b/a$).

Quando se utiliza combustível que contém oxigênio, deve-se considerar uma nova estequiometria, conforme equação (3):



Onde u é o excesso de combustível em relação à quantidade necessária na combustão estequiométrica; w , a , b , c , d , e são os coeficientes para balanço químico.

A mistura ar/combustível, quando apresenta excesso de combustível, é chamada mistura rica e caracteriza-se por apresentar, além de CO₂ e da H₂O, outros produtos, tais como CO e H₂. Entretanto, quando há excesso de ar, é chamada de mistura pobre. A variável λ (lambda) representa a relação ar/combustível utilizada com relação ar/combustível estequiométrica(s). De acordo com o combustível utilizado, o tipo de motor e suas condições de operação, obtêm-se razões estequiométricas distintas. Os valores de λ

variam conforme observado na Tabela 6. Utiliza-se também ϕ , que representa o inverso de λ , conforme equação (4).

$$\lambda = 1/\phi = (A / F)_{\text{real}} / (A / F)_s \quad (4)$$

Tabela 6. Condições de λ e de ϕ para mistura pobre, rica e estequiométrica.

<i>Mistura</i>	λ	ϕ
Rica	<1	>1
Pobre	>1	<1
Estequiométrica	=1	=1

[Fonte: Heywood, 1988]¹⁵⁹

O processo de combustão em motores de combustão interna com ignição por centelha (ciclo Otto), que são aqueles que queimam uma mistura ar/combustível dentro de uma câmara de combustão, é tanto mais eficiente quanto melhor é aproveitada a energia gerada em forma de trabalho durante este processo. E isto vai depender do tipo de motor utilizado, das condições de operação deste motor, do tipo de combustível e das características físico-químicas destes combustíveis.

Cada combustível possui uma relação estequiométrica para que a combustão se realize com a máxima eficiência. No entanto, para a grande maioria dos combustíveis (a exceção são os gases) a potência (energia por unidade de tempo, $W=J \text{ s}^{-1}$) máxima ocorre na região rica. Porém, além do consumo, aumentam o nível de emissões de CO e HCs. O consumo específico mínimo ocorre na região com excesso de oxigênio, em valores de lambda variáveis de acordo com o combustível, conforme mostra a Figura 5. Mas apresenta limitações, pois os catalisadores de três vias convencionais são ineficientes para realizar a redução catalítica seletiva dos óxidos de nitrogênio.

A maioria dos combustíveis fósseis possuem pequenas quantidades de compostos de nitrogênio que resultam em emissões de óxidos de nitrogênio, comumente chamados de NO_x , mas consistindo principalmente de NO e pequenas porções de NO_2 . De uma forma geral, a ordem de magnitude das emissões da descarga de um motor ciclo Otto tem sua composição apresentada na Figura 6³¹.

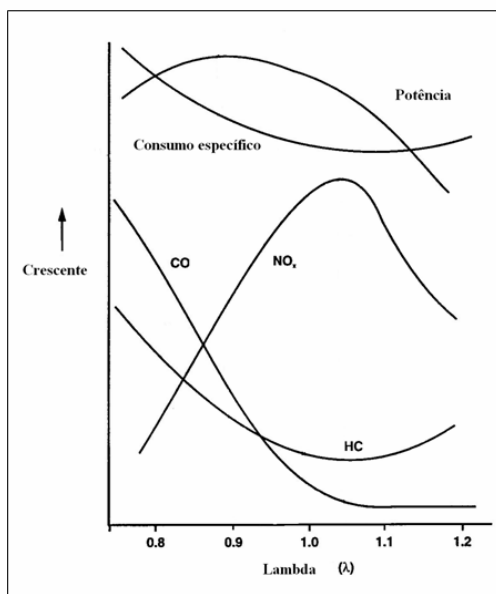


Figura 5. Influência Lambda (λ) nas emissões dos gases de descarga, potência e consumo específico.
 [Fonte: Owen, C.,1990]¹¹⁵

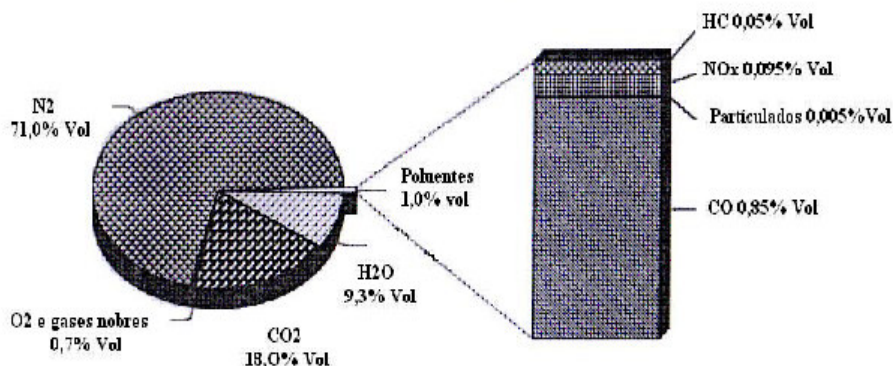


Figura 6. Composição típica do gás de descarga de um motor de combustão interna ciclo Otto.
 [Fonte: Ertl, 1999]³¹

A legislação de proteção ao meio ambiente chamou a atenção, desde a década de 1970, para os óxidos de nitrogênio (NO, NO₂ e N₂O), monóxido de carbono, hidrocarbonetos não queimados nos motores ciclo Otto e também para os particulados em motores ciclo Diesel. Estes poluentes são conhecidos como poluentes convencionais e consistem de um grupo de maior ou menor complexidade, com exceção do CO.

Para melhor entender o fenômeno da poluição e suas causas, crescente interesse tem sido direcionado, desde 1990, com respeito a emissões de alguns compostos individuais ou grupo de famílias (benzeno, formaldeído, hidrocarbonetos poliaromáticos (PAHs), etc. Estes compostos são freqüentemente referidos como poluentes específicos¹⁰⁷.

Finalmente, outros, tais como o dióxido de enxofre e os compostos de chumbo, também, são considerados poluentes, todavia, trata-se aqui somente das emissões convencionais.

2.3.3.1.1 Monóxido de carbono

Na região de queima rica, onde ocorre deficiência de ar, as emissões de CO mostram uma dependência praticamente linear com a relação ar/combustível. A emissão de CO ocorre devido à reação demonstrada a seguir, na temperatura ao redor de 1700 K.



Na região pobre, com excesso de ar, as emissões de CO são relativamente baixas (da ordem de 1000 a 3000 mg L⁻¹)¹⁰⁷ e quase independentes da relação ar/combustível. No intervalo próximo ao estequiométrico, as emissões de CO são determinadas pela igual distribuição do combustível em cada um dos cilindros. Se alguns cilindros estão operando com uma mistura rica e outros com uma mistura pobre, ocorrerá um aumento nas emissões de CO até que esteja operando na mesma relação ar/combustível¹⁶¹.

O nível de CO também depende do conteúdo de carbono do combustível, mas esta contribuição é muito pequena. O uso de compostos oxigenados, como álcoois e éteres, reduz as emissões de CO, uma vez que empobrecem a mistura.

2.3.3.1.2 Hidrocarbonetos não queimados

O termo hidrocarbonetos não queimados é freqüentemente utilizado para se referir a hidrocarbonetos poluentes. Na realidade, eles consistem de hidrocarbonetos encontrados no gás de descarga, e podem incluir tanto os hidrocarbonetos do combustível que não tenham sido queimados como os produtos resultantes de reações complexas entre os hidrocarbonetos, que tenham ocorrido durante a combustão¹⁰⁷.

A Figura 7 apresenta resumidamente como podem se formar os principais poluentes durante a operação de um motor com ignição por centelha¹⁵⁹. Conforme a Figura 7, durante a compressão e combustão em um motor a gasolina, o aumento da pressão no cilindro força alguns dos gases no cilindro para o espaço entre o êmbolo e as paredes da câmara de combustão, ou estes ficam aderidos às paredes da câmara. A maior parte deste gás é proveniente da mistura ar/combustível não queimada residual durante o processo de

combustão primária, pela dificuldade da propagação da chama. Este gás, durante o processo de expansão e exaustão, é uma das fontes de emissão de hidrocarbonetos não queimados. A combustão nas paredes frias da câmara de combustão é lenta e uma fina camada contendo hidrocarbonetos oxidados ou parcialmente oxidados é formada nas paredes da câmara, quando ocorre a extinção da chama. Estudos revelam que hidrocarbonetos em uma fina camada ($\leq 0,1$ mm) queimam mais rapidamente quando as paredes da câmara estão limpas, mostrando também que a porosidade do depósito nas paredes da câmara de combustão do motor, em condições reais de operação, aumenta as emissões de hidrocarbonetos. Outra fonte de hidrocarbonetos não queimados é atribuída ao fino filme de óleo do motor depositado nas paredes do cilindro, êmbolo e anéis da cabeça do cilindro. Esta camada de óleo adsorve e desorve hidrocarbonetos do combustível, antes e depois da combustão, respectivamente, permitindo que uma fração do combustível seja queimada durante o processo primário da combustão. Tais condições ocorrem mais facilmente durante a operação transiente do motor, quando a razão ar/combustível, tempo de centelha e fração de controle do reciclo dos gases da descarga para a admissão podem não estar perfeitamente ajustados.

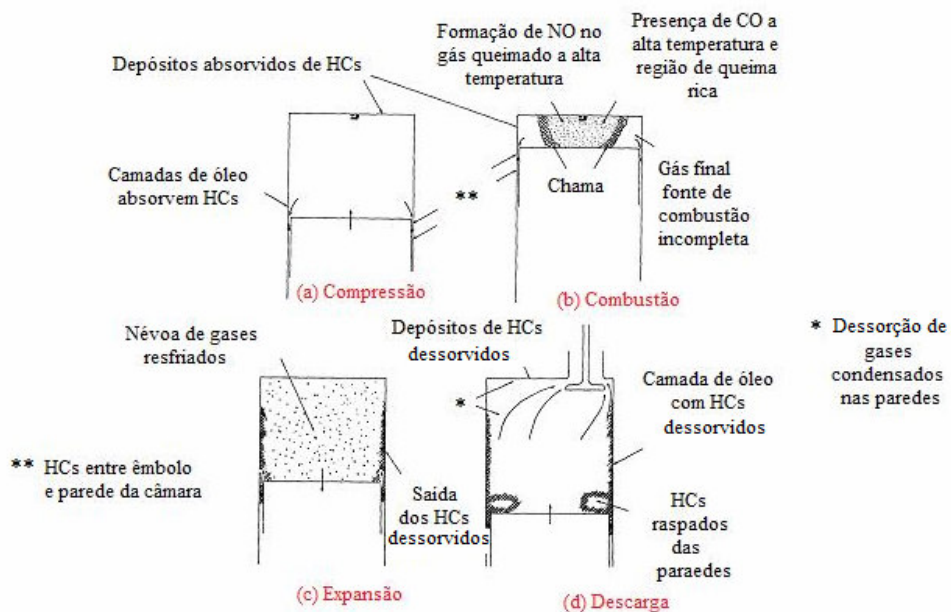


Figura 7. Resumo dos mecanismos de formação dos poluentes HCs, CO e NO em motores de combustão com ignição por centelha.

[Fonte: Heywood, 1988]¹⁵⁹

A composição do combustível influencia significativamente a composição e o aumento dos hidrocarbonetos não queimados nos gases de exaustão. Combustíveis contendo altas proporções de aromáticos e olefinas produzem concentrações mais altas de hidrocarbonetos não queimados. Porém, muitos dos compostos orgânicos encontrados na exaustão não estão presentes no combustível, indicando que reações adicionais, como dissociações e combinações, ocorreram durante o processo de combustão. Compostos oxigenados podem estar presentes nos gases de descarga. Os oxigenados são geralmente classificados como compostos carbonílicos, fenóis e outros não carbonílicos. Os compostos carbonílicos de maior interesse são os aldeídos e as cetonas alifáticas de baixo peso molecular. Os aldeídos voláteis são irritantes aos olhos e ao trato respiratório. O formaldeído contribui com o maior percentual em relação aos compostos carbonílicos totais¹⁰⁷. Desta forma, pode-se encontrar normalmente no gás de descarga, após a combustão, hidrocarbonetos como metano, etano, etileno, acetileno, benzeno, etc. Podem-se obter ainda aldeídos, cetonas, álcoois e ácidos inorgânicos. Estes são freqüentemente agrupados e denominados hidrocarbonetos não queimados¹¹⁵.

De igual maneira que as emissões de CO, as emissões de HCs também diminuem com o aumento da relação ar/combustível. Na região muito pobre, estas emissões aumentam novamente. O nível mínimo de HCs é obtido perto do lambda 1,1 a 1,2. O aumento das emissões de HCs, na região pobre, é devido ao depósito causado pela extinção da chama, causada pela baixa temperatura da câmara de combustão ou pela queima parcial dos HCs. Quando se trabalha com uma mistura muito pobre, este efeito é agravado pelo atraso da ignição e da chama³¹.

O método universal para medida dos hidrocarbonetos é a cromatografia a gás com detector de ionização em chama. Muitas vezes é recomendado que este método seja complementado com outras técnicas ou métodos de separação baseados em cromatografia a gás ou líquida¹⁰⁷.

Poulopoulos e colaboradores¹⁶² detectaram e identificaram vários hidrocarbonetos nos gases de exaustão de motor por combustão interna utilizando cromatografia gasosa com detector de ionização em chama e espectroscopia de massas. Zervas e colaboradores¹⁶³ estudaram a influência da relação ar/combustível nas emissões de hidrocarbonetos em motor ciclo Otto e também determinaram as emissões de hidrocarbonetos por cromatografia gasosa com detector de ionização em chama.

Amostragem estática por *Headspace* (HS) é uma técnica de amostragem apropriada para a determinação de VOCs¹⁶⁴⁻¹⁶⁵. No HS, a amostra é normalmente colocada em um frasco selado e sob aquecimento até que os compostos voláteis atinjam o equilíbrio com a fase gasosa. A concentração relativa do analito presente nas duas fases é determinada por coeficiente de partição, definido como a razão de concentração do analito na fase líquida para a fase gasosa. Uma alíquota da fase gás é analisada por cromatografia a gás. O HS oferece várias vantagens, pois não é caro, não requer instrumentação complicada, nem necessita de uso de solventes orgânicos e é sensível para VOCs. É uma técnica que tem sido adotada pela *Environmental Protection Agency* (EPA) em vários protocolos¹⁶⁶⁻¹⁶⁷.

Um recente avanço em análises de compostos orgânicos é o uso da microextração em fase sólida (SPME)^{77-78, 165-168}. SPME é um método de extração de compostos voláteis e semivoláteis, polares e apolares em diferentes matrizes. Esta técnica inventada por Pawliszyn e colaboradores^{77-78,165,169}, além de não utilizar solventes, possui outras numerosas vantagens como, por exemplo, simplicidade e possibilidade de análise em linha das amostras. Nesta técnica, os analitos são adsorvidos diretamente da amostra para uma fibra coberta com uma fase polimérica, então, a fibra é removida da solução e os analitos são desorvidos termicamente no injetor de um cromatógrafo a gás. Assim, a amostragem, a extração e a pré-concentração são acompanhadas em um único passo. A técnica de SPME tem sido aplicada para determinação de diferentes poluentes, tais como BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos^{80-87,170-101}, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos¹⁸²⁻¹⁸⁷, hidrocarbonetos e compostos oxigenados^{88-89, 188-193} em água.

A amostragem direta, a qual é feita colocando-se a fibra diretamente em contato com a amostra, é recomendada para amostras líquidas relativamente limpas. Entretanto, para amostras sujas, tais como esgoto ou amostras aquosas contaminadas com óleos ou graxas, a SPME direta não é recomendada. Nestes casos, a amostragem dos analitos é feita diretamente da fase gás (*Headspace*) acima da matriz (HS-SPME)¹⁹⁴, sendo a técnica mais adequada. Assim, muitos problemas de interferência são eliminados, porque a fibra não está em contato com a amostra. HS-SPME é especialmente usada nos casos em que os analitos voláteis possuem pontos de ebulição mais altos, exemplificada na Figura 8. Para compostos semivoláteis, sua baixa volatilidade e alto peso molecular podem implicar em lenta transferência de massa da matriz para a fase vapor, resultando em um longo tempo de extração.

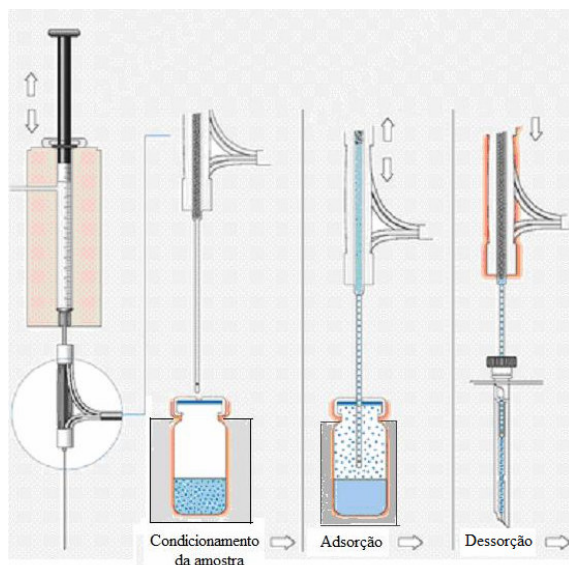


Figura 8. Técnica de microextração em fase sólida (SPME) no modo Headspace (HS).

[Fonte: ITEX, Sample Extraction Procedure]¹⁹⁵

2.3.3.1.3 Óxidos de nitrogênio (NO_x)

Durante o processo de combustão, as temperaturas ultrapassam a 1700 K. Com estas temperaturas, a reação entre o nitrogênio e o oxigênio é favorecida termodinamicamente, resultando na formação do monóxido de nitrogênio.

O NO pode ser oxidado a dióxido de nitrogênio (NO₂) durante a fase de descarga e na atmosfera até que situação de equilíbrio seja atingida, isto é, até que a ordem de concentração entre [NO₂]/[NO] seja 0,1 a 0,2¹⁰⁷.

Por outro lado, pequenas quantidades de óxido nitroso (N₂O) podem se formar durante o tratamento catalítico dos gases de descarga. De acordo com a terminologia padrão, o termo NO_x é aplicado para todos os óxidos de nitrogênio emitidos por motores de combustão interna.

O processo de formação do NO envolve nitrogênio e oxigênio do ar que reagem atômica e molecularmente na zona de gases queimados depois da frente de chama. O mecanismo de formação, conhecido como Zeldovitch¹⁰⁷, envolve os seguintes passos:



De forma geral, a reação é expressa pela seguinte equação:



Contudo, a temperatura dos gases queimados de um lado e o nível de NO formado por outro indicam que o equilíbrio não foi atingido na mesma escala de tempo que ocorre em um motor, o qual é da ordem de milisegundos.

De fato, a velocidade de formação do NO aumenta de uma maneira exponencial com a temperatura de combustão e também depende da concentração das espécies atômica e molecular do oxigênio. Isto explica porque as emissões de NO apresentam um máximo com misturas levemente pobres ($\lambda=1,05$ a $1,1$) e porque variam consideravelmente em função de parâmetros que modificam as temperaturas na câmara de combustão (carga do motor, diluição da mistura, avanço da ignição ou injeção).

Dentre as metodologias mais comuns para a análise de NO_x nos gases de descarga, estão os métodos de quimiluminescência⁷⁵⁻⁷⁷ e espectrometria de infravermelho^{57-58,62,75}.

2.3.3.2 Poluentes que se formam na atmosfera: ozônio troposférico

O mecanismo do crescimento do ozônio troposférico está esquematizado na Figura 9, e envolve os HCs e NO_x emitidos por motores de combustão interna, incluindo outras fontes de natureza industrial, doméstica ou agrícola. O mecanismo de formação do ozônio troposférico é a reação de um átomo de oxigênio no estado excitado $\text{O}^{(3p)}$ com uma molécula de oxigênio¹⁰⁷:



O átomo $\text{O}^{(3p)}$ resulta da decomposição de NO_2 a um comprimento de onda λ menor que 400 nm:



Em uma situação normal, NO, NO_2 e O_3 estão em equilíbrio fotoestacionário e a concentração do O_3 resultante é estável.

O aumento do nível de O_3 implica na existência de um processo que rapidamente consome o NO no sentido de formar o NO_2 . A condição ocorre na presença de hidrocarbonetos RH, os quais são atacados por radicais OH^* , gerando radicais alquila R^* e então peróxidos (RO_2^* , HO_2^*). Estes compostos levam à formação de NO_2 :



RO^* é então oxidado a aldeídos e cetonas que reagem com radicais OH^*

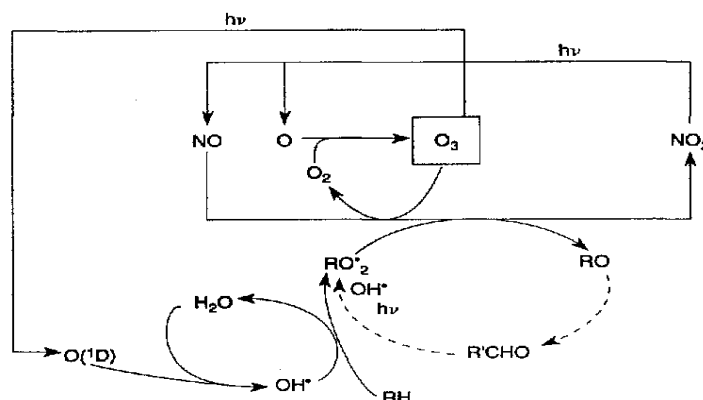


Figura 9. Mecanismo básico de formação do ozônio troposférico.
[Fonte: Guibet, 1990]¹⁰⁷

O mecanismo de formação implica no envolvimento da luz solar nas reações fotoquímicas. Conseqüentemente, o aumento do nível de ozônio também está relacionado a certas condições meteorológicas (aumento da luz solar, a presença de anticiclones, etc.).

A reatividade dos HCs é altamente dependente de sua estrutura química. Finalmente, quando ozônio é formado pelo mecanismo anteriormente descrito, sua persistência na troposfera depende da concentração de outras espécies químicas, especialmente NO.

A reação, a seguir especificada, ocorre rapidamente na atmosfera.



Quando O_3 está em excesso de NO, ele desaparece rapidamente. Conseqüentemente O_3 persistirá se a concentração de monóxido de nitrogênio no ambiente é menor. Isto explica porque a concentração de O_3 é menor em áreas urbanas, pois nestas o tráfego de automóveis aumenta o nível de NO. Altos níveis de ozônio são mais freqüentes em área suburbanas ou rurais, onde o nível de NO é mais baixo.

Além do ozônio, outros compostos orgânicos oxidantes podem ser formados provenientes dos hidrocarbonetos e óxidos de nitrogênio. Entre estes, o peroxiacilnitrato e

especialmente o peroxiacetilnitrato (PAN) são merecedores de atenção devido à sua toxicidade e características irritantes, somadas ao problema do ozônio¹⁰⁷.

2.3.3.3 Combustíveis e o CO₂: efeito estufa

A produção de combustíveis e sua combustão em motores geram também emissões de CO₂ e outros produtos que participam diretamente ou indiretamente do aumento do efeito estufa. O controle do consumo de energia visa também diminuir este efeito. Para atingir este objetivo é necessário reduzir o consumo de fontes primárias de energia não biorrenovável e minimizar as trocas climáticas que resultam no aquecimento global^{13-14,196-197}.

Dentro deste contexto, há crescentes interesses em melhorar o desempenho de motores a gasolina e a diesel, além de regulamentos para o controle das emissões de CO₂¹¹⁵. O clima do planeta depende do balanço da radiação do sistema terra-oceano-atmosfera. Menos que 25% da radiação solar que chega ao planeta Terra são absorvidos diretamente pela atmosfera, um percentual é refletido em todas as direções e o restante alcança a superfície da Terra.

A radiação que atinge a Terra, de forma direta ou difusa, representa quase 50% do fluxo solar total. O aquecimento da Terra emite radiação infravermelha em direção ao espaço, a qual, ao retornar, é também absorvida pela atmosfera e contribui para o seu aquecimento, conforme pode ser visto na Figura 10¹⁰⁷.

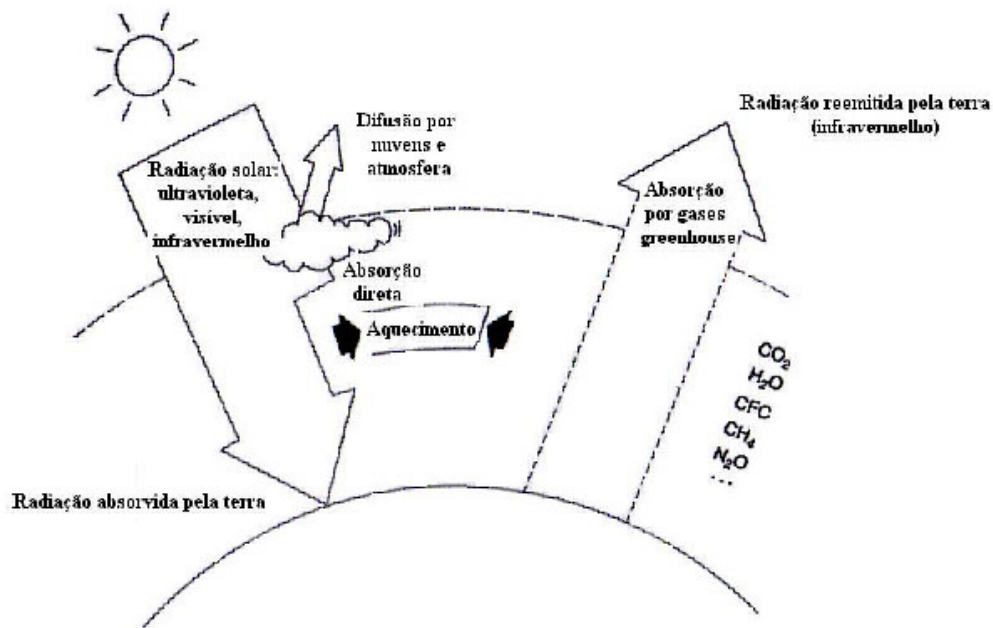


Figura 10. Esquema simplificado do balanço de radiação da terra.
 [Fonte: Guibet, 1990]¹⁰⁷

O aquecimento atmosférico pela absorção dos raios infravermelhos provenientes da Terra é o que chamamos de efeito estufa. Este é benéfico no sentido de que ajuda a manter a superfície do globo em torno de +15°C, a qual de outra forma seria -18°C. Entretanto, o efeito estufa não permanece inalterado, porque depende da composição da atmosfera da Terra. Os principais são o vapor d'água, CO₂ (estima-se que o CO₂ represente 68% dos gases que participam do efeito estufa)¹⁹⁸ e outros compostos presentes em pequenas concentrações: metano, hidrocarbonos-fluoro-clorados (CFC), ozônio troposférico, óxido nitroso (N₂O).

O N₂O está entre os mais importantes gases do efeito estufa, considerando que sua concentração aumenta 0,2-0,3% ao ano. O potencial efeito estufa do N₂O é 270 vezes maior que o CO₂ (em base de peso quando calculado em um período de 100 anos)⁷². A molécula de N₂O é completamente estável no ar, contudo é termodinamicamente instável com um tempo de meia vida na atmosfera de aproximadamente 150 anos¹⁹⁹.

2.4 CATALISADORES UTILIZADOS NA DECOMPOSIÇÃO DE GASES CONTAMINANTES

Os catalisadores utilizados na descarga de automóveis têm a finalidade de diminuir a poluição causada pelas emissões dos compostos gerados pela reação de combustão do combustível utilizado. Eles aceleram as reações químicas que transformam os poluentes (CO, NO_x e HCs) em compostos menos prejudiciais ao meio ambiente.

Os catalisadores suportados são os catalisadores de maior utilização e são constituídos por um suporte sobre o qual se dispersa uma substância ativa. A escolha do método de preparação do catalisador é um parâmetro muito importante, já que deste dependem as principais propriedades dos mesmos, tais como atividade, seletividade, estabilidade, resistência mecânica e condutividade térmica.

2.4.1 Suportes

Os suportes mais utilizados são a sílica, alumina e zeólitas. A forma mais usual da sílica é a sílica sintética (SiO₂) amorfa, que apresenta uma acidez muito fraca, com alguns grupos SiOH. As aluminas possuem uma estrutura complexa, com um grande número de fases, sendo as formas comercialmente mais utilizadas as aluminas γ e η , com propriedades ácidas fracas²⁰⁰ e elevadas superfície específica e estabilidade térmica, e a alumina α , que não apresenta propriedades ácidas e tem baixa área específica.

Tanto a γ -Al₂O₃ como a η -Al₂O₃ pertencem ao grupo dos óxidos binários com estrutura cúbica, cujo oxigênio encontra-se empacotado com os cátions em posições parcialmente tetraédricas e octaédricas. O Mg⁺², em baixas concentrações, ocupa posições tetraédricas e o Al⁺³ posições octaédricas. Estes compostos são chamados de espinela. Análises realizadas das estruturas de espinela da γ -Al₂O₃ mostraram que alguns íons Al³⁺ encontram-se ocupando posições tetraédricas e que os oxigênios encontram-se na superfície como OH, conforme mostra a Figura 11²⁰⁰. Os O²⁻ formam um cubo de face centrada (fcc, *face centred cube*) contendo íons 4O²⁻. Como indicado na Figura 11, cada cubo contém quatro posições octaédricas, sendo cada duas ocupadas pelos íons Al³⁺ e oito posições tetraédricas onde cada uma é ocupada por Mg+2. Esquemáticamente isto pode ser indicado pela fórmula Mg[Al₂]O₄ na qual os cátions em posições octaédricas estão localizados entre os colchetes.

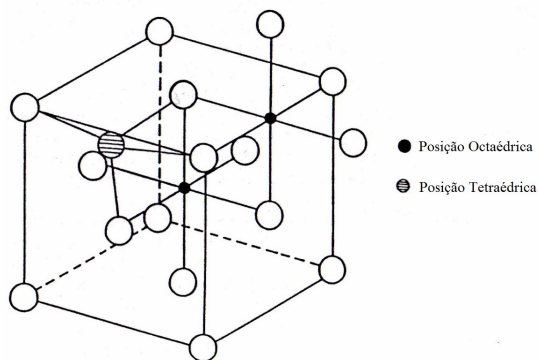


Figura 11. Estrutura espinela da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.
[Fonte: Moulijn, 1993]²⁰⁰

Diagramas de Raios-X da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ são similares com relação a forma espinela. Devido a esta similaridade e a presença de átomos H nas estruturas, as fórmulas das duas aluminas são dadas como: $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3:\text{H}_{1/2}\text{Al}_{1/2}[\text{Al}_2]\text{O}_4$ e $\eta\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Al}[\text{H}_{1/2}\text{Al}_{1/2}]\text{O}_4$ na qual alguns dos íons Al^{+3} ocorrem em posições tetraédricas. Em todos provavelmente os prótons não estão localizados em posições tetraédricas ou octaédricas, mas na superfície em grupos OH. Nestes todos os oito íons O^{2-} estão, portanto na superfície como OH^- , significando que os cristais são pequenos e sua superfície é basicamente constituída de grupos OH. Isto explica a sua alta área superficial ($\cong 250\text{m}^2\text{g}^{-1}$) e as grandes quantidades de água intersticial que estas estruturas contêm²⁰⁰.

A $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ contém relativamente mais íons Al^{+3} coordenados tetraedricamente que a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Lippens²⁰⁰ propôs os modelos de $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mostrados nas Figuras 12 e 13, respectivamente.

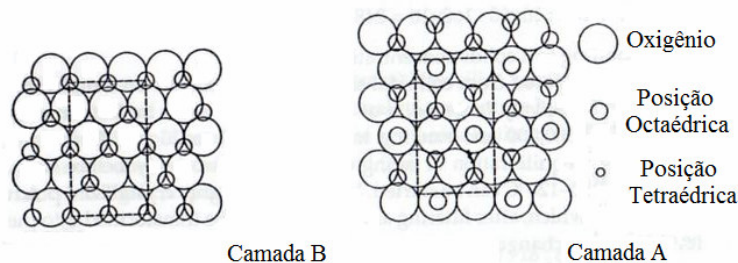


Figura 12. Estrutura da $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$.
[Fonte: Moulijn, 1993]²⁰⁰

Para a $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ o modelo inicia, como mostra a Figura 12, com uma camada de oxigênio empacotado. Esta forma é plana em empacotamento cúbico fechado²⁰⁰. Existem agora dois tipos de arranjos de íons Al^{+3} . Um deles (a camada B) tem íons Al^{+3} localizados

somente em posições octaédricas. A outra (a camada A) é obtida através da transferência de dois ou três dos cátions provenientes das posições tetraédricas para as posições octaédricas. A estrutura resultante é uma pilha de camadas ABAB...

A estrutura da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ é mais facilmente visualizada considerando-se um cristal plano²⁰⁰. Novamente têm-se dois tipos de camada, designadas como C e D. A camada D possui somente íons Al^{+3} localizados octaedricamente, enquanto na camada C eles podem ocupar tanto posições tetraédricas como octaédricas. O empacotamento da estrutura é CDCD...

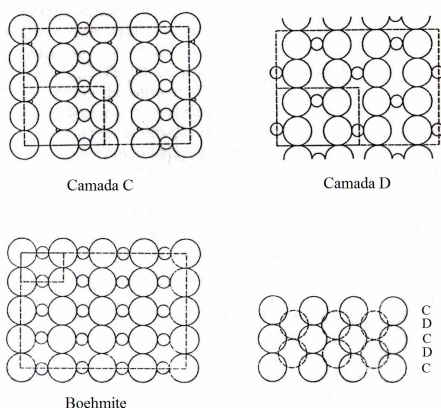


Figura 13. Estrutura da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

[Fonte: Moulijn, 1993]²⁰⁰

A importância das características estruturais da alumina em catálise está na sua superfície, e como a alumina ocorre na forma de lamela é provável que o tipo de superfície plana seja a predominante. As diferenças nas estruturas da alumina são importantes para sua aplicação em processos de catálise, sendo assim a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ apresenta melhor utilização em processos catalíticos de hidrodessulfurização, enquanto a $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ tem sua melhor aplicação em processos de reforma catalítica. A maior densidade de íons Al^{+3} ocupando posições tetraédricas vai conferir mais acidez a Al_2O_3 ²⁰⁰.

Os alumino-silicatos amorfos ($\alpha\text{SiO}_2\beta\text{Al}_2\text{O}_3$) têm percentagens em peso de sílica entre 20 e 90%, sendo as mais utilizadas as que contêm 70 a 90% de sílica. Apresentam propriedade ácida e foram, durante muitos anos, os catalisadores utilizados no craqueamento catalítico, antes do aparecimento das zeólitas.

As zeólitas têm mostrado uma elevada atividade e seletividade numa ampla gama de reações, desde as que exigem catalisadores com atividade iônica elevada até outras que requerem catalisadores de área específica elevada.

As estruturas cerâmicas de cordierita ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$), principalmente do tipo favo de abelha, são muito utilizadas como substrato para o suporte de catalisadores.

2.4.2 Impregnação das espécies ativas

A introdução de um precursor metálico sobre o suporte pode ser realizada utilizando-se diversas técnicas com impregnação, método sol-gel, coprecipitação e microemulsão.

O método de impregnação requer que o suporte seja mantido em contato com a solução do precursor metálico, geralmente um sal, usualmente por certo período de tempo, posteriormente seco e calcinado²⁰¹.

De acordo com a quantidade de solução utilizada, são diferenciados dois tipos de impregnação, o primeiro é chamado de umidade incipiente ou impregnação seca, porque o volume da solução contendo o precursor não excede o volume dos poros do suporte. A solução é espalhada sobre o suporte, o qual é previamente evacuado. A princípio, este método é simples, econômico e capaz de proporcionar uma quantidade reprodutível de metal²⁰¹.

O segundo tipo de impregnação, chamado de úmida, utiliza um excesso de solução comparado com o volume de poro do suporte. O sistema é mantido com agitação durante um determinado período de tempo. Após é filtrado e seco. A concentração do precursor metálico sobre o suporte dependerá da concentração da solução, do volume do poro do suporte e do tipo e/ou concentração de sítios de adsorção existentes na superfície²⁰¹.

O método sol-gel consiste na dissolução de um precursor contendo o metal, onde geralmente são utilizados alcóxidos do metal requerido, porque reagem muito rapidamente com a água. Nesta reação, o íon hidroxila liga-se ao átomo metálico e, dependendo da quantidade de água, a hidrólise poderá ser completa e todos os grupos alcóxidos serão substituídos por OH. O álcool volátil produzido pela hidrólise é facilmente removido por um processo de secagem e calcinação numa temperatura adequada, e assim obtém-se o óxido desejado²⁰².

No método de coprecipitação, as soluções que contêm o sal do metal e o sal do composto que o converterá no suporte são mantidos com agitação junto a uma base com o objetivo de precipitá-lo, normalmente como hidróxido e ou carbonato. Depois de lavado, ele é transformado em óxido por aquecimento. A escolha do sal e/ou da base depende do

custo, da estabilidade no solvente e, sobretudo, para evitar introduzir compostos que possam ocasionar efeitos negativos no catalisador final. Por coprecipitação, pode-se conseguir uma distribuição uniforme das diferentes espécies ativas no catalisador, mas muitas são variáveis que precisam ser controladas, entre elas, tem-se a necessidade de uma eficiente mistura de diferentes soluções utilizadas, o procedimento e a ordem de adição destas soluções, a temperatura, o tempo de envelhecimento do precipitado, os procedimentos de filtrado e lavagem, pH. A coprecipitação é o procedimento preferido para a preparação de catalisadores com quantidades de metal entre 10-15%²⁰¹.

Quando a água é misturada com um líquido orgânico imiscível com ela, geralmente uma emulsão leitosa e de alta turbidez é obtida, a qual, depois de um tempo, separa-se em uma fase aquosa e a outra orgânica. Schulman²⁰³ observou, na década de 1950, que a turbidez e instabilidade da emulsão poderia ser convertida em uma mistura óticamente e termodinamicamente em uma mistura estável pela adição de álcoois. Ele foi o primeiro a definir a mistura estável obtida de microemulsão. A variedade nos equilíbrios de fases e microestruturas resultantes destes sistemas chamou a atenção de pesquisadores de todas as áreas. Microemulsões são sistemas micelares reversos que já encontram aplicação em determinados campos da indústria, porém continuam sendo uma técnica com potencial para novas aplicações²⁰⁴. Dentre as múltiplas aplicações, a microemulsão pode ser usada para produzir partículas ultrafinas, por precipitação. Em geral, duas microemulsões com a mesma composição, mas contendo diferentes reagentes na fração aquosa, são misturadas e o precipitado formado é então isolado^{56,105,204-205}.

2.5 CATALISADORES PARA MOTORES DE COMBUSTÃO INTERNA

Múltiplas reações podem ocorrer entre os gases constituintes da descarga da combustão. A decomposição dos gases NO_x pode ser feita por dois tipos de catalisadores, os chamados catalisadores de três vias e os utilizados para a redução catalítica seletiva de NO_x.

2.5.1 Catalisadores três vias

O termo três vias é usado para indicar o tratamento simultâneo de CO, HCs e NO_x, por reações de oxi-redução, sendo os dois primeiros por oxidação e o terceiro por redução³²⁻³⁸. As principais reações envolvidas são as seguintes¹⁰⁷:

Oxidação:



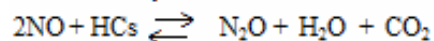
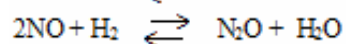
Redução:



As duas primeiras reações (13 e 14) ocorrem na relação ar/combustível maior ou igual a 1, enquanto as outras três levam ao consumo de NO quando se trabalha na região rica. Sobre as mesmas condições não acontece somente a oxidação do CO e HCs, mas também a redução do NO_x, o qual implica que as cinco reações, listadas anteriormente, ocorrem simultaneamente. Isto somente é possível porque os veículos equipados com catalisadores de três vias operam na região estequiométrica, cuja relação ar/combustível é controlada com um sensor lambda.

É evidente que a mistura resultante está dentro de uma faixa da relação ar/combustível; por sua vez, a razão de conversão catalítica decresce muito rapidamente ou para um poluente ou para outro, como pode ser observado na Figura 14¹⁰⁷.

Reações secundárias que tomam parte na formação do óxido nitroso (N₂O) estão abaixo especificadas:



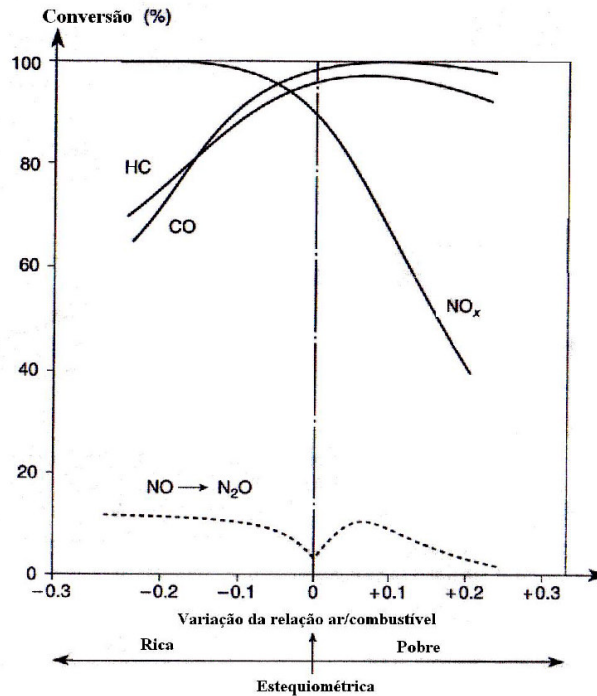


Figura 14. Mudanças na eficiência dos catalisadores de três vias em função dos desvios da relação ar/combustível estequiométrica nos motores (Temperatura de 450°C).

[Fonte: Guibet, 1990]¹⁰⁷

Este processo é consideravelmente reduzido (Figura 14) em uma relação ar/combustível exatamente igual a 1,00.

O sistema catalítico consiste de um substrato e uma camada ativa. Atualmente, substratos consistindo de esferas de alumina com alta área específica estão sendo utilizados com menos frequência. Preferencialmente, estão sendo utilizados monólitos e podem ser de cerâmica ou metal¹⁰⁷. Quase todos os substratos são feitos de cordierita, consistindo de 2MgO, 2Al₂O₃, 5SiO₂, os quais apresentam um baixo coeficiente térmico e uma alta temperatura de fusão (1400 °C) para resistir à alta temperatura dos gases da descarga.

O uso de monólitos metálicos parece estar ganhando crescente interesse. Estes monólitos são manufaturados em espessura muito fina (40 a 50 µm) de aço inox, incluindo alumínio ou cromo. A vantagem deste material é a alta condutividade térmica, a qual reduz o tempo requerido para a reativação do catalisador. No entanto, este substrato ainda não alcançou o nível de confiança desejado e seu custo é relativamente alto¹⁰⁷.

A camada ativa é aquela onde a reação catalítica ocorre, consistindo de metais ativos e um leito catalítico. Este último é necessário porque a baixa área superficial dos

substratos é insuficiente para oferecer uma apropriada dispersão dos metais¹⁰⁷. O leito catalítico consiste primariamente de uma camada de γ -alumina, com uma espessura de 20 a 50 μm . O leito catalítico é colocado sobre a estrutura dos canais do substrato para aumentar a área superficial e a disponibilidade catalítica dos metais ativos. Em adição à alumina, o leito catalítico contém agentes e compostos estabilizantes que promovem a atividade catalítica¹⁰⁷.

Existem três tipos de metais ativos que são depositados na superfície leito catalítico: platina (Pt), paládio (Pd) e ródio (Rh). Enquanto os primeiros (Pt, Pd) são eficientes para realizar as reações de oxidação, o Rh realiza a redução do NO_x para N_2 ^{30,39-51}.

Em adição ao substrato e aos metais ativos, os catalisadores possuem pequenas quantidades de outros elementos como níquel, cério, lantânio, bário, zircônio, ferro, silício. Estes elementos promovem a ação catalítica e estabilizam o substrato, dessa forma, retardando a sinterização dos metais ativos¹⁰⁷.

2.5.2 Redução catalítica seletiva de NO_x (RCS)

A RCS de NO_x por hidrocarbonetos em excesso de oxigênio é um método potencial para remoção de NO_x proveniente dos gases de descarga de motores de combustão interna que trabalham com queima pobre, como os motores a diesel e os a gasolina com injeção direta^{58,63}.

Uma injeção é chamada direta se o combustível é injetado diretamente no cilindro e não na tubulação de admissão. A evaporação do combustível diretamente na câmara permite também resfriar o ar e aumentar a pressão de compressão. Nos antigos sistemas de injeção indireta, algumas gotinhas de combustível se colam nas paredes da tubulação de admissão, de acordo com a Figura 15. Estas gotinhas chegarão finalmente ao cilindro, mas não no momento certo e nem sob a forma gasosa, condição necessária para uma combustão com máxima eficiência¹⁶¹. A injeção direta permite então evitar esta perda quando se pulveriza o combustível diretamente no cilindro. Injeção direta no modo homogêneo é aquele onde, o combustível e o ar são pulverizados juntos na câmara de combustão, enquanto que no modo estratificado o combustível é pulverizado em menor quantidade em uma atmosfera com excesso de combustível, conforme é indicado na Figura 16, garantindo um menor consumo²⁰⁶.

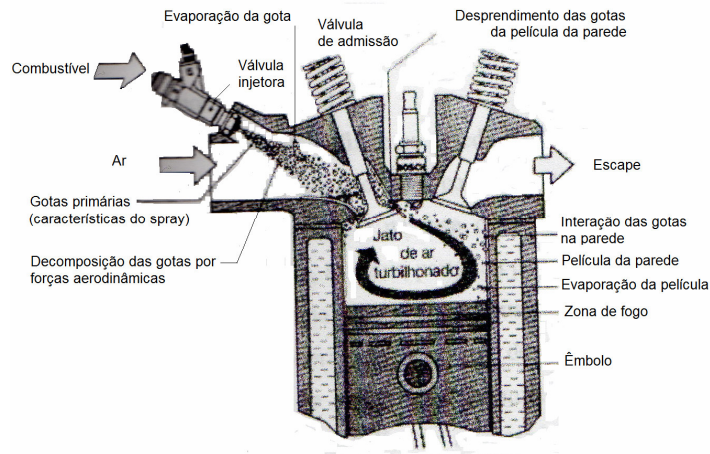


Figura 15. Sistema de injeção indireta de combustível.
[Fonte: Bosch, 2005]¹⁶¹

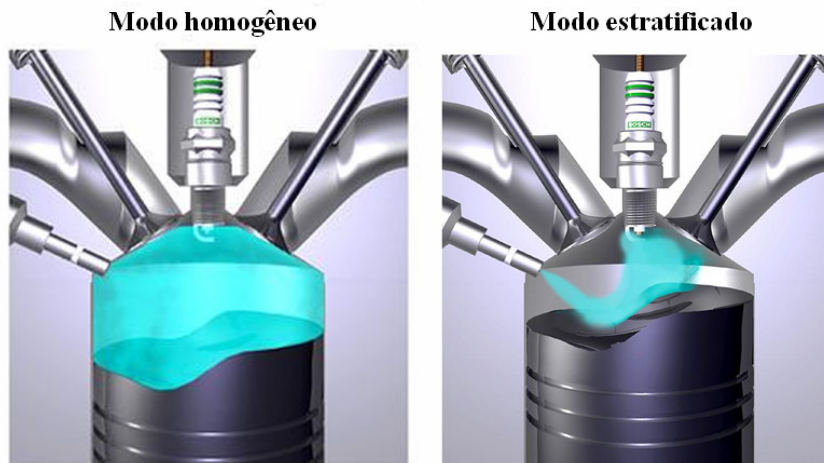


Figura 16. Sistema de injeção direta de combustível: no modo homogêneo e estratificado.
[Fonte: Fórum motores, 2005]²⁰⁶

Assim o sistema de injeção direta no modo estratificado permite que os motores de combustão interna ciclo Otto operem acima das condições estequiométricas²⁰⁷⁻²⁰⁸ o que leva a redução de consumo de combustível e, conseqüentemente, as emissões de CO₂. Ao mesmo tempo, a combustão das misturas pobres aumenta as emissões de NO_x^{29,65,107,209}.

Utilizando-se os catalisadores de três vias convencionais, suficiente conversão é alcançada para CO e HCs sob condições de queima pobre, no entanto estes catalisadores não são efetivos para a conversão dos NO_x. Intensas pesquisas têm mostrado que elementos como cobalto (Co) e cobre (Cu), suportados sobre específicas zeólitas, são efetivos para a conversão de NO_x sob estas condições³¹.

Iwamoto e colaboradores²¹⁰⁻²¹¹ foram os primeiros a constatar que as zeólitas com íons de cobre eram ativas para a decomposição do monóxido de nitrogênio. O catalisador Cu-ZSM-5 apresentou uma elevada atividade quando comparado com os catalisadores tradicionais e ainda é, até hoje, estudado como uma alternativa interessante na decomposição do NO, apesar de ter sua atividade reduzida em presença de oxigênio e dióxido de enxofre²¹²⁻²¹³. Estes mesmos autores estudaram zeólitas trocadas ionicamente com H⁺, Na⁺, K⁺, Mg⁺², Ca⁺², Cr⁺³, Fe⁺³, Co⁺³, Ni⁺², Cu⁺², Zn⁺² e Ag⁺ e observaram o aumento na atividade destes catalisadores quando se usa um agente redutor. Outros autores estudaram diferentes tipos de zeólitas substituídas com cobalto, ferro e gálio²¹⁴⁻²¹⁵.

Os catalisadores de metal de transição/alumina mostram atividades comparáveis com as dos catalisadores suportados sobre zeólitas para a RCS do NO_x com propeno. Estudos mostraram que houve a formação da fase aluminato para os catalisadores de Cu, Ni e Co sobre alumina, o que permitiu a dispersão da fase ativa na superfície do suporte²¹⁶. Catalisadores suportados em ouro também são ativos para a redução do NO com propeno²¹⁷.

Obuchi e colaboradores²¹⁸ estudaram a reação de RCS do NO_x na presença de propeno para os catalisadores de Pt, Ir, Pd e Ru suportados sobre γ -alumina. Os catalisadores com Pt, Rh e Ru apresentaram maior atividade, no entanto o catalisador com Pt apresentou alta formação de N₂O. Por outro lado, quando se utilizou tolueno como agente redutor, não foi observada a formação do N₂O. Estudos realizados por Burch e colaboradores mostraram maior atividade para a RCS do NO_x com a utilização de catalisadores Pt e Pd em um intervalo de temperatura bem mais baixo que o encontrado para as zeólitas²¹⁹. A adição de promotores, tais como metais alcalinos e alcalino-terrosos aos catalisadores de Pt, de um modo geral, não trouxe grandes benefícios.

Outros sistemas catalíticos estudados na RCS do NO_x utilizam o óxido de cério como promotor. O uso de cério é normalmente relacionado com a sua capacidade de armazenar oxigênio e com a propriedade de estabilização da alumina. Na presença de um metal de transição, o óxido de cério favorece a formação de espécies oxidadas²²⁰.

Prata suportada em alumina é um catalisador efetivo para a RCS de NO_x com propeno²²¹⁻²²². A atividade catalítica deste catalisador praticamente não é afetada pela presença de dióxido de enxofre e água²²²⁻²²³. Sabe-se que a redução seletiva de NO_x com propeno envolve mecanismos complexos que dependem de muitos fatores. O oxigênio pode reagir com o NO e com o propeno para formar espécies NO_x adsorvidas na superfície

do catalisador, assim como hidrocarbonetos parcialmente oxidados²²⁴. Posteriormente, estas espécies formadas reagem segundo duas rotas. Primeiramente, formam-se compostos orgânicos nitrogenados do tipo R-NO₂, que subseqüentemente reagem e decompõem-se sobre o catalisador para formar isocianatos, grupos amino e finalmente amônia²²⁴⁻²²⁷. Outra rota é a formação de compostos orgânicos nitrogenados do tipo R-NO₂, que em seqüência são oxidados a NO₂. Também pode ocorrer a formação de NO₂ via reação homogênea, mas a altas temperaturas²²⁸. Eventualmente, espécies reduzidas, formadas na primeira rota (-NCO, R-NH₂, NH₃) podem reagir com espécies oxidadas (organonitritos ou NO₂) para formar N₂²²⁹. As formas reduzidas podem também reagir diretamente com NO ou com espécies inorgânicas NO_x adsorvidas para formar N₂²³⁰.

Numerosos redutores têm sido investigados, além do propeno, como outros hidrocarbonetos²³¹⁻²³⁹, compostos oxigenados (principalmente álcoois, mais raramente aldeídos, cetonas, éteres)²⁴⁰⁻²⁴².

Recentemente, Satokawa e colaboradores⁶⁵⁻⁶⁷ descobriram um efeito positivo causado pela adição do hidrogênio quando se realiza a RCS NO_x com propano utilizando catalisadores de prata suportada em alumina. Subseqüentemente, vários pesquisadores têm investigado o efeito do hidrogênio para diferentes sistemas catalíticos^{62,64,243-245}, incluindo hidrocarbonetos com peso molecular mais elevado ou por amônia²⁴⁵. Recentemente, vários autores estudam os mecanismos que causam o efeito do hidrogênio e têm apresentado diferentes propostas. Burch propôs que o hidrogênio destrói as espécies nitratos que estão fortemente adsorvidas e que envenenam o catalisador²⁴⁶. Brosius e colaboradores²⁴³ mostraram que o hidrogênio pode promover a remoção dos nitratos da prata, bem como a formação dos nitratos no suporte alumina.

Estudos espectroscópicos concluem que a adição de hidrogênio no meio reacional diminui a presença de íons Ag⁺ espalhados na superfície da Al₂O₃ para produzir aglomerados de Ag_n^{δ+}. Estes nano agregados de Ag promovem a redução do NO_x, principalmente através da ativação dos hidrocarbonetos²⁴⁷. O papel essencial do hidrogênio está na formação de espécies de oxigênio moleculares envolvidas na oxidação do hidrocarboneto C₃H₈²⁴⁸.

Satokawa e colaboradores⁶⁵ propõem mecanismos sobre o efeito promotor do hidrogênio em reações de redução seletiva do NO_x utilizando hidrocarbonetos com catalisadores com prata sobre alumina: (a) oxidação do NO para nitratos e (b) oxidação do

NO a NO₂, (c) oxidação parcial do hidrocarboneto para acetona e (d) oxidação da acetona com a mistura de NO + O₂.

Espécies isocianatos têm sido freqüentemente citadas como intermediárias de reações, dentre os mecanismos propostos por diferentes autores, quando se utiliza etanol como redutor para reações de RCS de NO_x com catalisadores de prata suportados em alumina⁵⁷.

Na ausência de hidrogênio, a RCS de NO_x por etanol começa com a formação em espécies adsorvidas de nitratos via oxidação do NO por oxigênio e espécies enólicas e acetatos via a oxidação parcial do etanol com catalisadores de prata sobre alumina⁶³. A reação entre os nitratos e substâncias enólicas ou acetatos leva à formação de espécies isocianatos (-NCO), a qual reage com NO + O₂ e nitratos para formar N₂²⁴⁹⁻²⁵¹.

A Figura 17 representa um esquema simplificado de reações de RCS de NO_x que podem ocorrer quando se utilizam catalisadores com prata suportados em γ -alumina, na reação de redução de NO, em excesso de oxigênio, quando se utiliza etanol como redutor na presença e ausência de hidrogênio⁶³. Como mostra, Figura 17, a presença de hidrogênio, primeiro, promove a oxidação parcial do etanol para espécies enólicas. Devido à alta reatividade das espécies enólicas com nitratos, relacionado com sua alta eficiência na redução do NO_x, a presença do hidrogênio aumenta a atividade da reação. Por outro lado, quando hidrogênio é adicionado, segundo Zhang e colaboradores⁶³, no meio reacional, um rápido consumo de isocianatos foi observado, possivelmente devido à sua hidrólise pelos grupos hidroxil formados, resultando na formação de espécies de NH_x.

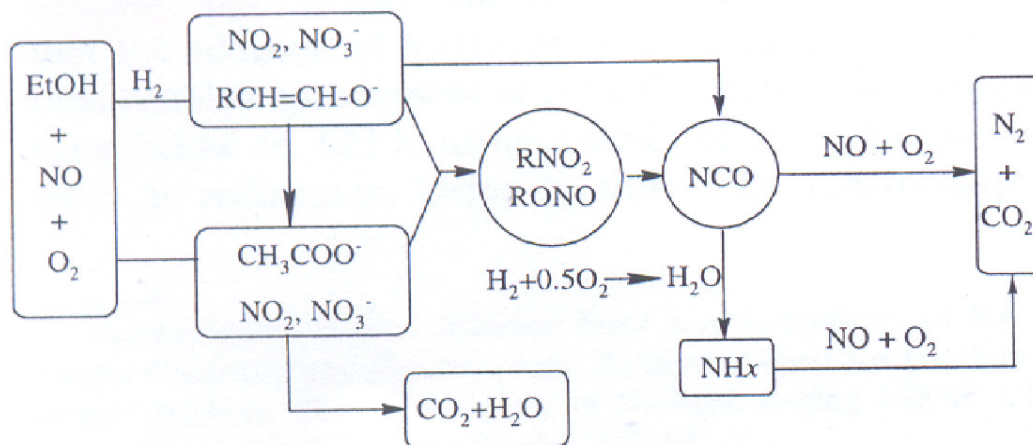


Figura 17. Possível efeito do H₂ na redução catalítica seletiva do NO_x com etanol sobre γ -alumina.

[Fonte: Zhang]⁶³

A eficiência dos catalisadores para a redução catalítica seletiva de NO_x depende de vários fatores, como o conteúdo de metal, tipo de pré-tratamento, concentração e tipo de agente redutor, concentração de oxigênio, temperatura de reação e velocidade espacial (vazão total/volume do reator)²⁵².

Com auxílio desta abordagem este trabalho tem como objetivo:

Avaliar os compostos oxigenados (etanol, ETBE, TAAE, di-TAE e álcool isoamílico) puros e em formulações com gasolina em motor de combustão interna ciclo Otto.

Avaliar a RCS do NO_x através de uma mistura sintética utilizando-se como redutores propeno e etanol em catalisadores monometálicos e bimetálicos. Adicionalmente, avaliar o efeito promotor da presença do hidrogênio na mistura reativa.

Avaliar a RCS do NO utilizando-se o catalisador de 3Ag, 0,05 e 0,5Pt com uma mistura real proveniente dos gases da descarga da combustão da gasolina base. Adicionalmente, analisar o efeito da fração líquida condensada e gerada no processo de combustão na mistura reativa.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 MATERIAL UTILIZADO

O material utilizado para a realização deste estudo está abaixo especificado.

3.1.1 Síntese dos catalisadores

γ -Al₂O₃: Condea, S_{BET} = 200 m² g⁻¹

AgNO₃: Aldrich, 99,6%

Cu(NO₃)₂·3H₂O: Merck 99,5%

Co(NO₃)₂·6H₂O: Aldrich 99,999%

Mn(NO₃)₂·2H₂O: Aldrich 99,99%

Pt(NH₃)₄(OH)₂·xH₂O: Aldrich 99,0%

Heptano: Scharlau 99% grau HPLC

Hexanol: Aldrich 98% grau GC

Triton X-100: Sigma Aldrich

(CH₃)₄NOH 5H₂O: Aldrich 25% em vol.

Metanol: Panreac Sintesis 99,5%

Água miliQ

3.1.2 Testes de desempenho

Gasolina base (Gb): Petrobrás

Etanol (EtOH): Nuclear 99,7%

Álcool isoamílico: 98,0%

ETBE: 98,0%

TAAE: 98,0%

di-TAE: 95,0%

Formulações com os oxigenados no percentual mássico de 10, 20 e 30%.

Motor-gerador Honda, monocilindro, quatro tempos, com injeção eletrônica de combustível (Fuel tech, Modelo RACEPRO-1Fi) e sensor de oxigênio (Bosh UEGO, Modelo LSU4.2)

Célula de carga: Alfa Instrumentos, Modelo S5/10

Cromatógrafo a gás com detector de condutividade térmica (GC-TCD Shimadzu, Modelo 17A)

Destilador automático (Herzog, modelo HDA 627)

Densímetro (Anton Par, modelo DMA 35)

3.1.3 Tratamento pós-combustão

3.1.3.1 Mistura sintética

Óxidos de nitrogênio nas concentrações: 1000 mg L⁻¹ de NO, 120 mg L⁻¹ NO₂ e 10 mg L⁻¹ de N₂O: Carbuco Metalicos

Propeno: 95,0% Air Liquide

Nitrogênio: 99,9% Air Liquide

Oxigênio: 99,9% Air Liquide

Hidrogênio: 99,0% Air Liquide

Etanol: 99,7% Panreac Sintesis

Os catalisadores monometálicos de prata nas concentrações nominais de 1,5 e 3,0% e os de platina nas concentrações nominais de 0,05 e 0,5% suportados sobre γ -Al₂O₃

Os catalisadores bimetálicos nas concentrações de 1,5 e 3,0% em prata com os promotores de cobre, cobalto e manganês

Reator de quartzo

Bomba infusora (Cole-Parmer 74900-00-05 da Cole Palmer Instrument Company)

Espectrômetro Perkin-Elmer 1725X FTIR acoplado com célula de transmissão e reflexão múltipla (Infrared Analysis Inc.)

Espectômetro FTIR de Bruker (Modelo Equinox 55 com detector MCT) empregando uma célula DRIFTS de Harrick

3.1.3.2 Mistura real

Gás da descarga proveniente da combustão da Gb na condição de queima com excesso de oxigênio, utilizando Motor-gerador Honda instrumentalizado.

Catalisadores 3Ag; 0,05Pt e 0,5Pt

Reator de quartzo

Cromatografo a gás com detector de ionização em chama (GC-FID, Varian, Modelo 3900)

Fibra extratora de dimetilpolisiloxano (PDMS 100 μm da Supelco)

Nafta padrão (Quantitative Reference nafta Standart, 4-8265-U-Supelco)

Sistema de Quimiluminescência com fotomultiplicadora (H8249-101, Hamamatsu) e ozonizador (Ozonar)

Mistura padrão de 5000 mg L⁻¹ de NO em He

Sistema de aquisição de dados

3.2 SÍNTESE DOS CATALISADORES SUPORTADOS EM $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Para os testes de atividade catalítica foram preparados dez catalisadores, sendo dois com prata, seis com prata mais os promotores cobre, cobalto e manganês e dois com platina. Os catalisadores com prata e prata mais promotores foram preparados pelo método de microemulsão nas concentrações de 1,5 e 3,0% de prata. A Tabela 7 apresenta a nomenclatura utilizada para os catalisadores deste estudo.

Tabela 7. Nomenclatura e métodos de impregnação dos catalisadores sintetizados

<i>Catalisador</i>	<i>Método impregnação</i>	<i>Nomenclatura</i>
1,5% de prata/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Microemulsão	1,5Ag
1,5% de prata com o promotor cobre/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Microemulsão	1,5Ag_Cu
1,5% de prata com o promotor cobalto/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Microemulsão	1,5Ag_Co
1,5% de prata com o promotor manganês/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Microemulsão	1,5Ag_Mn
3,0% de prata/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Microemulsão	3Ag
3,0% de prata com o promotor cobre/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Microemulsão	3Ag_Cu
3,0% de prata com o promotor cobalto/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Microemulsão	3Ag_Co
3,0% de prata com o promotor manganês/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Microemulsão	3Ag_Mn
0,05% de platina/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Umidade incipiente	0,05Pt
0,5% de platina/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Umidade incipiente	0,5Pt

Os catalisadores de platina nas concentrações de 0,05 e 0,5% foram preparados pelo método de impregnação por umidade incipiente. Em todos os catalisadores, utilizou-se a γ - Al_2O_3 como suporte (Condea, $S_{\text{BET}}=200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) com uma granulometria entre 0,125 e 0,250 mm para evitar posteriores efeitos difusionais.

3.2.1 Síntese por microemulsão

3.2.1.1 Catalisadores com 1,5 e 3,0% em prata e bimetálicos

Catalisadores de prata nas concentrações de 1,5 e 3,0% em Ag suportados em alumina foram preparados utilizando-se AgNO_3 (Aldrich, 99,6% de pureza) tendo a prata como precursor e γ - Al_2O_3 como suporte. Foram preparadas soluções contendo diferentes concentrações de AgNO_3 para obtenção final do recobrimento de prata nominal de 1,5 e 3,0% em massa. Para cada uma destas soluções foi preparada uma microemulsão inversa (água em meio orgânico) pela mistura e agitação de 50 mL da solução aquosa com 427 g de heptano (99% grau HPLC da Scharlau), 92 g de hexanol (98%, grau GC, da Aldrich) e 89 g de um surfactante (Triton X-100 da sigma Aldrich). Após adicionou-se 2 g de Al_2O_3 na microemulsão, mantendo-se sob agitação magnética a suspensão resultante durante uma hora. Paralelamente foi preparada outra microemulsão de características semelhantes, contendo uma solução aquosa de hidróxido de tetrametilamônio pentahidratado (25% em volume da Aldrich) em concentração similar correspondente à solução de AgNO_3 , usada como agente precipitante. Após uma hora de agitação a microemulsão contendo o agente precipitante foi adicionada a primeira. A mistura foi então agitada por 24 horas, resultando depois em uma suspensão, a qual foi centrifugada e decantada. O sólido remanescente foi lavado com metanol (99,5% de pureza da Panreac Sintesis), centrifugado e decantado novamente. O sólido foi, então, seco, por um período suficiente para permitir a evaporação do metanol remanescente, a temperatura ambiente, e após seco a 383 K por 24 horas, e finalmente calcinado a 773 K por 2 horas em mufla.

Semelhantemente, foram preparados catalisadores bimetálicos contendo prata nas concentrações citadas, adicionando-se os promotores cobalto, cobre e manganês, utilizando-se para isto nitrato de cobalto (II) hexahidratado (99,999% da Aldrich), nitrato de cobre (II) trihidratado (99,5% da Merck) e nitrato de manganês hidratado (99,99% da Aldrich). O sal contendo o metal promotor foi pesado para se obter à quantidade necessária

para a formação de uma monocamada do óxido do respectivo metal. O sal pesado foi adicionado na microemulsão juntamente com a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. A água utilizada foi a miliQ.

3.2.2 Método de impregnação por umidade incipiente

3.2.2.1 Catalisadores de platina

O método de impregnação por umidade incipiente é o mais utilizado para a síntese de catalisadores de platina²⁰⁰. A platina foi impregnada lentamente e gota a gota, utilizando-se as soluções de hidroxidotetraminplatina para a obtenção dos catalisadores contendo 0,05 e 0,5% de platina, respectivamente. Após a impregnação, o catalisador foi seco durante 12 horas a 110 °C e calcinado a 500 °C por três horas sem fluxo de gás.

3.3 TESTES DE DESEMPENHO DE COMBUSTÍVEIS EM MOTOR CICLO OTTO

3.3.1 Compostos oxigenados utilizados

Os compostos oxigenados avaliados como compostos puros e/ou em formulações com a gasolina incluíram os éteres: ETBE, TAE e di-TAE e os álcoois: etanol e álcool isoamílico. Ambos os álcoois são de origens renováveis, provenientes da biomassa.

Os éteres ETBE, TAE e di-TAE foram produzidos em laboratório, em escala semipiloto, com reação em fluxo, utilizando-se reator adiabático. O ETBE foi produzido a partir da reação do etanol (99,7% v/v) com isobuteno, presente em uma mistura de olefinas C₄, com composição molar média de 36% na carga¹¹⁸. O TAE foi produzido a partir da reação do etanol (99,7% v/v) com os isoamilenos (2-metil-1-buteno e 2-metil-2-buteno) presentes em uma mistura de olefinas C₅, contendo 20% dos isoamilenos reativos^{22,121}. O di-TAE foi produzido a partir da reação do álcool isoamílico, proveniente do óleo fusel (fração menos volátil obtida durante o processo de produção do etanol), com os isoamilenos reativos (2-metil buteno-1 e 2-metil buteno-2) presentes em uma mistura de olefinas C₅²². Em todos os casos, utilizou-se como catalisador uma resina de intercâmbio iônico ácida. Os éteres utilizados possuem grau de pureza determinado por cromatografia gasosa de 98% em massa.

3.3.2 Gasolina base e formulações com compostos oxigenados

Para a avaliação dos combustíveis oxigenados em formulações com gasolina utilizou-se um único tipo de gasolina fornecida pela Petrobrás, a qual foi caracterizada e denominada de gasolina base (Gb). Para estes ensaios foram realizadas formulações com os oxigenados descritos no item 3.3.1 no percentual mássico de 10, 20 e 30% (m/m).

3.3.3 Caracterização dos compostos utilizados

Foram avaliadas as características físico-químicas tanto dos compostos oxigenados, quanto da gasolina base e de suas formulações, através de ensaios de volatilidade, massa específica, viscosidade, propriedades antidetonantes, entalpia de combustão e composição química.

3.3.3.1 Volatilidade

A volatilidade (expressa através da curva de destilação) para a gasolina base e suas formulações foi realizada utilizando-se um destilador automático (Herzog, modelo HDA 627), aplicando-se a metodologia descrita nas normas padronizadas ASTM D 86¹⁴⁶ ou NBR 9619²⁵³. A pressão de vapor Reid foi determinada utilizando-se a ASTM D 4953²⁵⁴.

3.3.3.2 Viscosidade e massa específica

A viscosidade foi determinada através do tempo de vazão de um líquido através de um capilar (viscosímetro de Oswald) que permite uma determinação simples do coeficiente de viscosidade a partir de uma solução padrão. Neste caso, as medidas de viscosidade são feitas por comparação entre o tempo de vazão de um líquido conhecido, geralmente a água, e do líquido cuja viscosidade se deseja determinar. A massa específica foi avaliada utilizando-se um densímetro (Anton Par, modelo DMA 35) e aplicando-se a metodologia padronizada ASTM D4052²⁵⁵.

3.3.3.3 Índice antidetonante e entalpia de combustão

O índice antidetonante dos oxigenados puros e da gasolina base foi determinado na Petrobrás utilizando o motor CFR (*Cooperative Fuel Research Committee- Waukesha Motor Company*) e as Normas da ASTM D 2699 e 2700.

A entalpia de combustão foi determinada em um calorímetro. Basicamente, um calorímetro é constituído de um recipiente com paredes adiabáticas, contendo uma massa conhecida de água, onde se introduz um sistema em reação. O recipiente é provido de um agitador e de um termômetro que mede a variação de temperatura ocorrida durante a reação.

3.3.3.4 Composição química da gasolina base

A composição química da gasolina base (Gb) foi determinada utilizando-se um cromatógrafo a gás com detector de ionização em chama (GC-FID) equipado com um sistema de aquisição de dados, sistema automático de introdução da amostra e coluna capilar de sílica fundida de 100 m (0,25 mm de diâmetro interno) com fase estacionária apolar de metil silicone (CP Si PONA CB), com espessura do filme de 0,5 μm da SUPELCO. O gás carreador utilizado foi hélio (99,99% de pureza). Como gás combustível utilizou-se o hidrogênio (99,9% de pureza) e o ar sintético (grau analítico). As condições de operação do cromatógrafo a gás com detector de ionização em chama, para a determinação da composição da Gb, estão apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8. Condições de operação do cromatógrafo a gás com detector por ionização de chama para análise de hidrocarbonetos.

<i>Programação de Temperatura da coluna</i>	
Temperatura inicial	30°C
Tempo de equilíbrio	15 min
Taxa de aquecimento	2°C min ⁻¹
Temperatura final 1	60°C min ⁻¹
Taxa de aquecimento	1°C min ⁻¹
Temperatura final	180°C
Injetor	
Temperatura	250°C
Razão "split"	200:20
Tamanho da amostra	0,5 μL
Temperatura	300°C
Gás combustível	Hidrogênio (~ 30 mL min ⁻¹)
Gás oxidante	Ar sintético (~250mL min ⁻¹)
Gás carreador	
Tipo	Hélio
Tempo morto (t_M)	5,347 min
Velocidade média linear (μ)	~ 30cm s ⁻¹

O sistema injetor permite a injeção da amostra no modo “split” (divisor de amostra). Utilizou-se para a determinação dos índices de retenção⁹⁶⁻¹⁰⁴ uma nafta padrão (*Quantitative Reference Nafta Standart*, 4-8265-U- Supelco®). Os índices de retenção para cada um dos constituintes da amostra padrão de nafta estão apresentados no Anexo A.

De posse dos índices de retenção das n-parafinas da nafta padrão e das áreas dos respectivos picos cromatográficos, determinou-se a composição média da gasolina base. Os índices de retenção para cada um dos constituintes em ordem de saída (eluição) com porcentagens de área superiores a 0,2% estão apresentados no Anexo B. As proporções molares dos constituintes são calculadas com base nos fatores de resposta encontrados na literatura^{100,104}. Com este procedimento, foi possível determinar a composição da gasolina base necessária para estabelecer a estequiometria da combustão utilizando-se a composição dos gases da descarga.

3.4 MOTOR CICLO OTTO

3.4.1 Instrumentação aplicada ao motor/gerador

Os ensaios para determinação do consumo específico de combustível foram realizados utilizando-se um motor/gerador Honda, monocilindro, quatro tempos, com injeção eletrônica de combustível (Fuel Tech, Modelo RACEPRO-1Fi), taxa de compressão de 8,0: ângulo de ignição de 30° antes do ponto morto superior, potência nominal de 7.5 Hp (4000 W), rotação de 3050±50 rpm e tensão de saída do gerador de 220 V. A energia produzida pelo gerador foi dissipada em um banco de resistências com potência de 2000 W. A tensão e a corrente elétrica fornecida ao banco de resistências foram continuamente digitalizadas através de um sistema de aquisição de dados (Computer Board: CIODAS08) via computador. O produto da voltagem pela corrente elétrica fornece a potência do gerador dissipada no banco de resistências. O sistema motor/gerador, bem como a instrumentação utilizada nos ensaios de consumo específico, estão apresentados na Figura 18. A vazão mássica de combustível foi determinada a partir da variação de massa do combustível ao longo do tempo, medida através de uma célula de carga (Alfa Instrumentos, Modelo S5/10), utilizando-se um cilindro de aço inox e capacidade 4,0 L. A carga do motor foi aplicada mediante um gerador elétrico acoplado ao eixo. A eficiência do gerador foi estimada em 80%²⁵⁶. Para comparar os diferentes combustíveis, fixou-se o

número de resistências elétricas, de tal modo que a potência do gerador fosse mantida próxima a 2000 W.

A relação ar/combustível foi ajustada em função do sinal do sensor de oxigênio (Bosch UEGO, Modelo LSU4.2) através do módulo da injeção eletrônica. Para melhorar a sensibilidade do módulo de injeção eletrônica de combustível, que controla a formação da mistura ar/combustível, o sensor de oxigênio foi calibrado utilizando-se cromatografia a gás com detector de condutividade térmica (GC-TCD Shimadzu, Modelo 17A).

As temperaturas do ar antes e no coletor de admissão, bem como do gás de descarga, foram registradas através da aquisição do sinal obtido com termopares localizados na entrada da admissão do ar atmosférico, um PT100 no coletor de admissão e um termopar na descarga, conforme indicado na Figura 18. Estas temperaturas são importantes porque fornecem informações sobre o comportamento termodinâmico dos combustíveis ocorrido durante o processo de combustão.

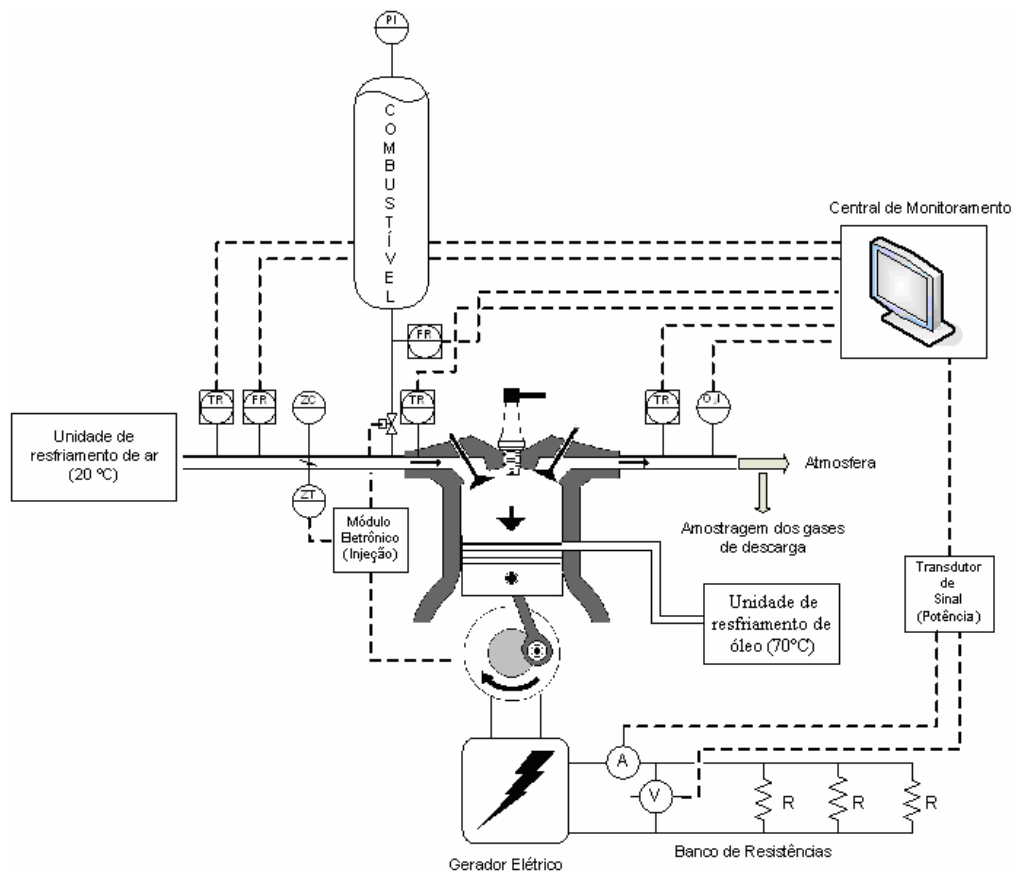


Figura 18. Representação esquemática do sistema para avaliação dos testes de desempenho do combustível em motor ciclo Otto.

A temperatura do óleo do motor foi mantida em 70 °C ($\pm 1,5$ °C), para manter constante o fator resfriamento do bloco do motor, desse modo, evitando a sua influência no rendimento térmico da queima dos combustíveis analisados. Para isto foi utilizada uma unidade de resfriamento do óleo.

3.4.2 Testes de desempenho

3.4.2.1 Determinação do consumo específico dos combustíveis (g/kWh)

A medida do consumo específico dos combustíveis foi determinada através da razão entre a vazão de combustível que alimenta o motor (g h^{-1}) e a potência dissipada no banco de resistências (kW), corrigida pela eficiência do gerador. Todos os combustíveis foram avaliados com o motor ajustado nas regiões de queima rica, estequiométrica e pobre, sendo que os testes de consumo específico foram ajustados em função da concentração do oxigênio na descarga. A fim de obter dados representativos do consumo específico dos combustíveis, estipulou-se um tempo de 10 minutos para cada ensaio, utilizando uma condição fixa de operação do motor. Para os testes finais de consumo, a condição de operação ar/combustível estequiométrica foi determinada através da análise cromatográfica dos gases de descarga e medidas da vazão de ar e combustível, em ensaios prévios utilizando tolueno como combustível. A condição estequiométrica correspondente a uma concentração molar de O_2 na descarga equivalente a 0,48% ou lambda igual a 1,0.

3.5 TRATAMENTO PÓS-COMBUSTÃO

Durante este estudo, foram avaliadas, de uma maneira particular, as emissões com relação à redução catalítica seletiva dos óxidos de nitrogênio. O gás de descarga resultante da combustão da gasolina em motor ciclo Otto gera uma mistura real muito complexa. Esta mistura é composta, conforme já mencionado, de dióxido e monóxido de carbono, oxigênio, nitrogênio, óxidos de nitrogênio, hidrocarbonetos não queimados ou parcialmente queimados e, em alguns casos, pode conter óxidos de enxofre, dependendo da composição da gasolina. Diante desta complexidade, em um primeiro momento, os catalisadores de prata e platina, sintetizados conforme os subitens 3.2.1 e 3.2.2, respectivamente, foram avaliados utilizando-se uma mistura sintética e também os agentes redutores propeno e etanol, avaliando-se juntamente o efeito do hidrogênio no meio

reacional. Após este estudo, selecionaram-se os catalisadores 3Ag, 0,05Pt e 0,5Pt para os testes de emissões com relação à redução catalítica seletiva do monóxido de nitrogênio com utilização da mistura real. Paralelamente, estabeleceu-se metodologia para a determinação da composição dos gases de descarga da queima da gasolina base (dióxido e monóxido de carbono, oxigênio, hidrogênio, nitrogênio, monóxido de nitrogênio e hidrocarbonetos não queimados) e posteriormente testes de atividade catalítica.

3.5.1 Mistura sintética

A Figura 19 apresenta o fluxograma das atividades realizadas com a mistura sintética. A mistura sintética foi composta pelos óxidos de nitrogênio nas seguintes concentrações 1000 mg L^{-1} de NO, 120 mg L^{-1} de NO_2 e 10 mg L^{-1} de N_2O . Os redutores utilizados foram o propeno e o etanol nas concentrações de 1000 mg L^{-1} . O efeito do hidrogênio foi avaliado com uma concentração de 1000 mg L^{-1} do mesmo no meio reacional. As reações foram realizadas com excesso de oxigênio, 50000 mg L^{-1} . Onde 1000 mg L^{-1} correspondeu a 0,1% e 50000 a 5% em um fluxo de 400 mL min^{-1} . Estes valores foram baseados nas emissões de NO_x em motores de combustão interna.

Os testes de atividade catalítica foram realizados em um sistema com fluxo total de 400 mL min^{-1} em um reator de quartzo. Os ensaios de atividade/seletividade de redução dos óxidos de nitrogênio foram realizados em uma única velocidade espacial de 30.000 h^{-1} .

O volume de catalisador foi de 0,8 mL e fluxo de 400 mL min^{-1} . Para completar o fluxo total de 400 mL min^{-1} utilizou-se nitrogênio (balanço N_2 , a uma velocidade espacial de 30.000 h^{-1}). O etanol foi introduzido com auxílio de uma bomba infusora (Cole-Parmer® 74900-00-05 da Cole-Parmer Instrument Company) e o sistema de reação foi mantido no intervalo de temperatura de 352-363 K para permitir a vaporização do etanol. O efluente do reator foi analisado em linha usando um espectrômetro Perkin-Elmer 1725X FTIR acoplado com uma célula de transmissão e reflexão múltipla (Infrared Analysis Inc.). Em todos os casos, os catalisadores sofreram um pré-tratamento *in situ* em ar seco a 773 K. Foram realizadas análises dos catalisadores 1,5Ag e 3Ag mediante um espectrômetro DRIFTS (*Diffuse Reflectance Spectroscopy*) *in-situ*, em condições semelhantes empregando-se uma célula DRIFTS de Harrick e um espectrofotômetro FTIR de Bruker (modelo Equinox 55 com detector MCT- *Mercury Cadmium Telluride*).

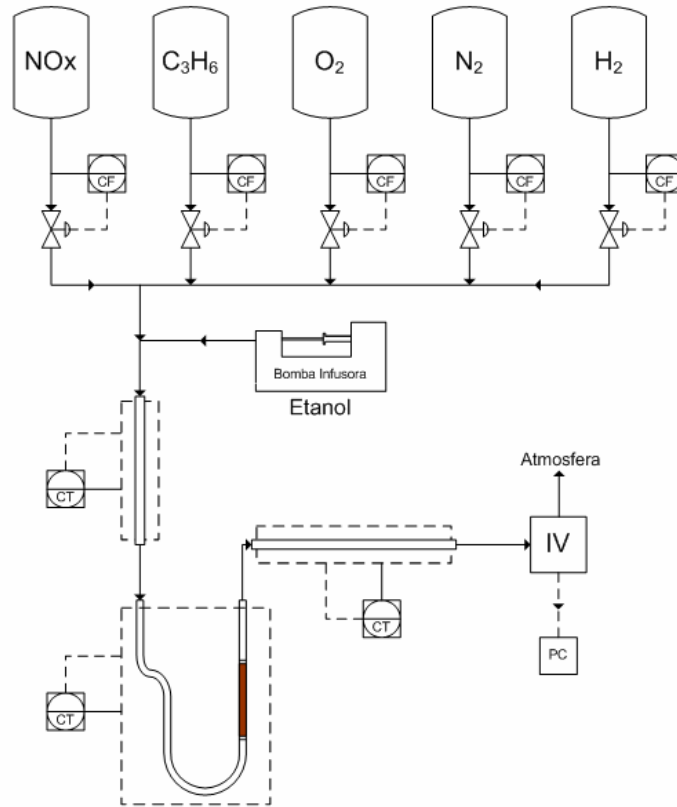


Figura 19. Fluxograma das atividades realizadas com os catalisadores sintetizados utilizando uma mistura sintética.

Onde: PC = placa de aquisição de dados; CT = controlador de temperatura; IV = infravermelho e CF = controlador de fluxo.

3.5.2 Mistura real

Conforme mencionado anteriormente, foi utilizada uma mistura real presente no gás de descarga do motor-gerador proveniente da queima da gasolina base, subitem 3.3.2, quando o motor estava operando com excesso de oxigênio (4,5% de O_2 que a $\lambda=1,1$).

A Figura 20 apresenta um fluxograma que resume as análises realizadas nesta etapa. Deve-se salientar que os testes relativos a este sistema foram realizados em *stop-flow*. De acordo com esta figura, a amostragem dos gases da descarga é efetuada através de uma canalização que conduz uma parcela destes a uma serpentina com água gelada que condensa a maior parte da fração líquida gerada no processo de combustão em um condensador de vidro removível que permite a correta amostragem da fração líquida condensada, contendo os hidrocarbonetos não queimados, e limpeza do sistema. Uma parcela dos gases da descarga é comprimida passando por uma segunda serpentina e posterior armazenamento em um cilindro de inox provido de uma válvula de

contrapressão. Um manômetro possibilita a medição da pressão interna para permitir a correta amostragem dos gases da descarga em um cilindro de aço inox para posterior análise. Este cilindro possui um regulador de pressão para manter a pressão constante de 3,0 bar, antes do controlador de fluxo, o qual é programado com uma abertura de 53,0% da válvula, permitindo assim um fluxo constante de 200 mL min^{-1} dos gases da descarga que se quer analisar. Os gases da descarga dióxido e monóxido de carbono, nitrogênio, oxigênio e hidrogênio foram determinados antes de passar pelo sistema catalítico.

Paralelamente, é utilizada uma bomba infusora (Samtonic, Modelo 670), a qual possui uma seringa adaptada com tubulação de aço inox que permite a introdução da fração líquida condensada no processo de combustão com um fluxo constante. A vazão do líquido condensado é calculada de acordo com o número de mols de água necessário para a equivalência do fluxo de 200 mL min^{-1} dos gases da descarga.

O sistema reacional para os testes de atividade catalítica possui reatores de quartzo que são confeccionados conforme se observa na Figura 20. Possuem um diâmetro interno de 6,0 mm por 60,0 cm de comprimento. A temperatura no interior do leito catalítico, que possui forma cilíndrica, é medida com auxílio de um termopar fixado externamente na concavidade próxima ao catalisador na parte central, abaixo da fibra cerâmica, que serve de suporte para o leito catalítico. O reator é preenchido, após o leito catalítico, com carbeto de silício (SiC). O SiC tem a finalidade de reduzir o volume morto do reator e melhorar a troca térmica no aquecimento dos gases. Com o intuito de evitar eventuais interferências causadas por contaminação com os catalisadores, o SiC empregado é lavado com ácido sulfúrico, 98% por aproximadamente 72 horas antes de sua reutilização. Para o aquecimento do reator é utilizado um forno elétrico bipartido de forma cilíndrica, em cujo interior se aloja o reator. Utiliza-se um controlador eletrônico (Novus, Modelo N1 100) para controle da temperatura do forno. Abaixo do reator, é utilizado um sistema contendo um recipiente com banho com água e gelo, mantido próximo a $0 \text{ }^\circ\text{C}$, que permite o armazenamento do líquido condensado e a passagem dos gases após a reação com o leito catalítico. Os catalisadores utilizados são submetidos à atmosfera oxidante (fluxo 5% em volume de oxigênio em argônio), por aproximadamente 4 horas a $500 \text{ }^\circ\text{C}$, para oxidação dos sítios ativos superficiais. Foram selecionados os catalisadores com 1,5 e 3,0% em prata e 0,05 e 0,5% em platina sobre γ -alumina para a realização dos testes catalíticos nas velocidades espaciais de 30.000 e 100.000 h^{-1} .

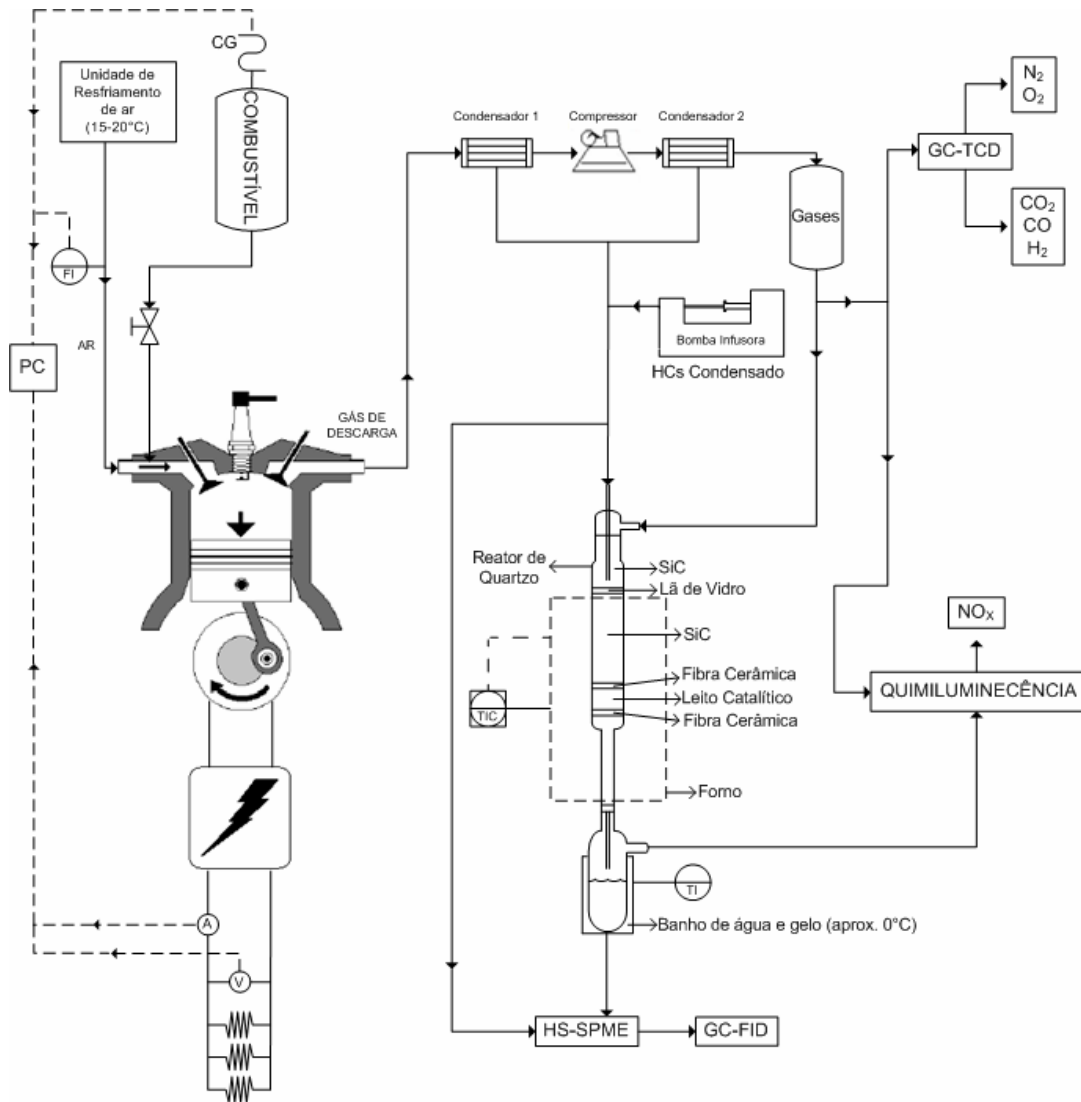


Figura 20. Fluxograma das atividades realizadas para os testes de emissões utilizando uma mistura real.

Onde: PC = placa de aquisição de dados; I, V = sinais de amperagem e voltagem, respectivamente; CG: célula de carga.

O sistema descrito permite avaliar não só a presença de NO nos gases de descarga e os HCs na fração líquida condensada antes e após sistema catalítico, mas também avaliar o efeito do último na redução catalítica seletiva do NO.

Os procedimentos desenvolvidos para a determinação do dióxido e monóxido de carbono, nitrogênio, hidrogênio, oxigênio, monóxido de nitrogênio e hidrocarbonetos não queimados estão descritos a seguir.

3.5.2.1 Determinação de dióxido e monóxido de carbono, oxigênio, nitrogênio e hidrogênio

Os gases de descarga dióxido e monóxido de carbono, oxigênio, nitrogênio e oxigênio foram analisados por cromatografia a gás, com coluna empacotada e detector de condutividade térmica. Coluna de peneira molecular e hélio como gás de arraste foi utilizado para a obtenção dos sinais referentes ao oxigênio, nitrogênio e monóxido de carbono. Por sua vez, com argônio, os sinais obtidos corresponderam ao hidrogênio, oxigênio e nitrogênio. Para a obtenção do dióxido de carbono, utilizou-se hélio como gás de arraste e coluna cromatográfica empacotada Porapaq Q. Para a obtenção do percentual de cada gás analisado, os sinais foram integrados. Nos três sistemas, ocorreu a detecção do N_2 e, considerando sua constância, obteve-se uma boa correlação entre este gás e o dióxido de carbono, o monóxido de carbono e o oxigênio. O percentual do hidrogênio foi determinado utilizando-se uma mistura padrão com 5% molar de hidrogênio em argônio. A partir da fórmula molecular do combustível e da composição dos gases de descarga em relação ao oxigênio, ao hidrogênio, ao dióxido de carbono e ao monóxido de carbono, obteve-se a estequiometria da reação.

3.5.2.2 Determinação do monóxido de nitrogênio

A análise do óxido de nitrogênio é efetuada pelo método de quimiluminescência, uma vez que este apresenta alta seletividade, simplicidade e sensibilidade para análise de NO. A Figura 16 apresenta o esquema do sistema construído para a determinação do NO. Inicialmente, a câmara de reação, Figura 21, é aquecida e mantida a 60 °C. O ozônio necessário é produzido através da alimentação de oxigênio em um gerador de ozônio (Ozonar). A célula de reação é alimentada simultaneamente com o ozônio produzido e a amostra, onde a reação luminescente é monitorada por uma fotomultiplicadora (H8249-101, Hamamatsu). O sinal obtido é registrado através de um sistema de aquisição de dados e é convertido em concentração através de uma curva de calibração ($y=0,3183x$, $R^2=0,9883$), realizada com concentrações conhecidas a partir de uma mistura padrão de 5000 mg L⁻¹ em Hélio da Air Products. Realizada a análise, o sistema é purgado com argônio para a limpeza do sistema.

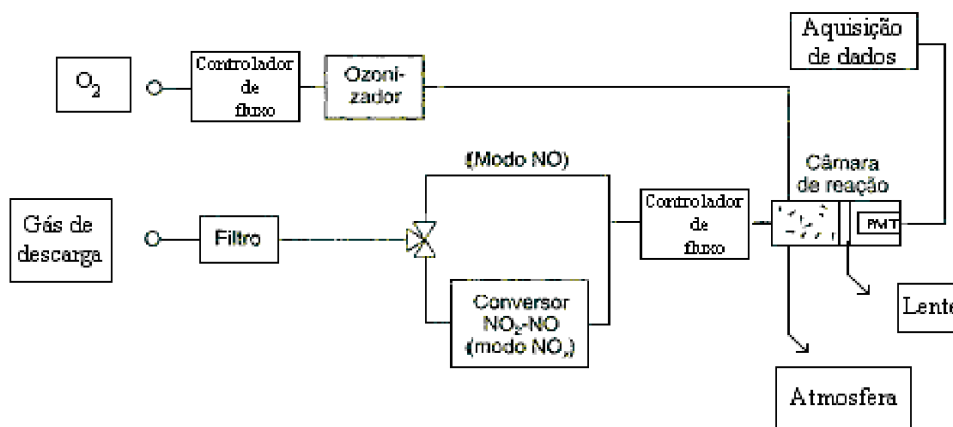


Figura 21. Esquema para a determinação do NO utilizando-se a quimiluminescência.

Onde: PMT = Fotomultiplicadora

3.5.2.3 Determinação dos hidrocarbonetos não queimados

A fração líquida contendo os HCs foi previamente separada do gás de descarga através do processo de condensação, descrito no subitem 3.5.2, para permitir o armazenamento do gás seco. Caso contrário, como o gás é armazenado a temperatura ambiente e pressão de 10 bar ao entrar em contato com as paredes frias do cilindro a fração líquida condensaria e a amostragem perderia sua homogeneidade.

A fração condensada foi obtida pela combustão da gasolina base e conforme procedimento descrito no subitem 3.5.2, na região de $\lambda=1,1$, e analisado, logo a seguir, sem passar pelo sistema catalítico a fim de obter-se de forma qualitativa e semiquantitativa o percentual dos hidrocarbonetos presentes. Os ensaios para verificar a capacidade de oxirredução dos HCs da fração condensada foram avaliados, na seqüência, com o sistema catalítico composto pelos catalisadores selecionados (3Ag, 0,05Pt e 0,5Pt) para os testes com a mistura real. A fração líquida condensada do processo de combustão foi analisada utilizando-se microextração em fase sólida no modo *headspace*, sendo empregado como revestimento da fibra extratora o dimetilpolisiloxano (PDMS 100 μm).

Um total de 2 mL do líquido condensado, em um frasco selado de 20 mL, é colocado em um banho com temperatura termostalizada de 35 °C ($\pm 0,5$). A fibra é exposta para absorção dos analitos, na fase vapor, durante 10 min. Terminado este tempo, a fibra é colocada no injetor de um cromatógrafo a gás com detector de ionização em chama

(GC-FID, Varian Modelo 3900) à temperatura de 250 °C, com um tempo de desorção de 10 min. O GC-FID é equipado com uma coluna capilar de sílica fundida de 100 m (0,25 mm de diâmetro interno) com fase estacionária apolar de metil silicone (CP Si PONA CB) com espessura do filme de 0,5 µm da SUPELCO. O gás carreador utilizou-se hélio 99,99% de pureza, gás combustível hidrogênio 99,9% de pureza e ar sintético grau analítico como oxidante. O sistema injetor permite a introdução da amostra no modo “split” (divisor de amostra).

A Tabela 9 apresenta as condições de operação do GC-FID. O condicionamento da fibra é feito por aproximadamente 2 horas a uma temperatura de 250 °C. Com o objetivo de assegurar que todo o material utilizado está livre de contaminação, são realizadas provas em branco do material envolvido na análise, bem como da coluna, da fibra extratora e do conteúdo do frasco antes da extração dos analitos de cada amostra.

Para a determinação dos índices de retenção é preparada uma solução padrão de 500 ppm contendo um *mix* de n-parafinas (C₅ a C₂₄) em metanol. Adiciona-se 500 µL desta solução em 2 mL de água para extração na fase vapor, seguindo procedimento acima descrito. Os testes foram realizados em triplicata e a diferença entre os tempos de retenção, entre os mesmos compostos, não ultrapassaram 0,002 min. Considerou-se para análise dos HCs a fração líquida condensada na reação realizada a 500 °C.

Tabela 9. Condições de operação do GC-FID para a análise de hidrocarbonetos não queimados.

<i>Programação de temperatura da coluna</i>	
Temperatura inicial	35 °C
Tempo de equilíbrio	15 min
Taxa de aquecimento	2 °C min ⁻¹
Temperatura final	250 °C min ⁻¹
Injetor	
Temperatura	250 °C
Razão “split”	200:20
Temperatura	300 °C
Velocidade média linear	~ 30 cm s ⁻¹

4 RESULTADOS

4.1 TESTES DE DESEMPENHO EM MOTOR

O desempenho do motor, de uma forma mais ampla, não está limitado somente ao torque e à potência desenvolvida, aspectos como consumo do combustível, níveis de emissões de contaminantes atmosféricos e manutenção, devem ser considerados na avaliação do combustível mais adequado para um motor específico, uma vez que cada motor apresenta características próprias que vão influenciar diretamente em todos os testes de desempenho. Com o objetivo de avaliar a performance de combustíveis oxigenados e suas formulações, inicialmente, foram avaliadas algumas características físico-químicas dos compostos oxigenados e da gasolina base e suas formulações com os referidos compostos oxigenados.

4.1.1 Propriedades físico-químicas

4.1.1.1 Dos compostos oxigenados

As propriedades físico-químicas dos compostos oxigenados utilizados neste trabalho, obtidas experimentalmente, são elencadas na Tabela 10.

Tabela 10. Características físico-químicas dos combustíveis oxigenados.

<i>Propriedades físico-químicas</i>	<i>EtOH</i>	<i>Álcool isoamílico</i>	<i>ETBE</i>	<i>TAAE</i>	<i>di-TAE</i>
Fórmula molecular	C ₂ H ₅ OH	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ CH ₂ OH	(CH ₃) ₃ COC ₂ H ₅	CH ₃ CH ₂ C(CH ₃) ₂ OC ₂ H ₅	C ₅ H ₇ OC ₃ H ₇
Peso molecular (g mol ⁻¹)	46	88	102	116	158
Massa específica a 20 °C (kg m ⁻³)	791	806	745	767	796
Pressão de vapor a 37,8°C (kPa)	14,3	2,3	30,2	11,8	8,7
Índice antidetonante (RON+MON)/2	114	84	109	103	83
Ponto de ebulição (°C)	78	131	72	102	162
Viscosidade cinemática a 20 °C (cP)	1,17	2,75	0,41	0,49	1,03
Entalpia de combustão (MJ kg ⁻¹)	-30	-41	-40	-41	-45

Conforme pode ser observado, o álcool isoamílico e o di-TAE apresentam os maiores valores para a densidade. Cabe salientar que, neste estudo, o di-TAE é obtido a partir do álcool isoamílico. O etanol e os éteres ETBE e TAEÉ apresentam valores superiores a 100 para a propriedade antidetonante. O poder calorífico do di-TAE (45MJ kg^{-1}) é o maior dos oxigenados avaliados neste estudo.

4.1.1.2 Da gasolina base

Algumas propriedades físico-químicas da Gasolina base (Gb) estão apresentadas na Tabela 11. Observa-se que a gasolina utilizada é isenta de benzeno e possui baixo teor de enxofre total. Atualmente, a legislação vigente exige que a gasolina tipo A, isenta de etanol, apresente no máximo 0,05% em enxofre total²⁵⁷. A pressão de vapor é uma das expressões da volatilidade dos combustíveis líquidos. A elevação da pressão de vapor conduz a um aumento dos compostos orgânicos voláteis por perdas evaporativas durante o seu manuseio.

Tabela 11. Propriedades físico-químicas da gasolina base (Gb)

<i>Propriedades físico-químicas</i>	<i>Gasolina base (Gb)</i>
Massa específica a 20 °C (kg m^{-3})	741,5
Pressão de vapor a 37,8 °C (kPa)	57,10
Benzeno (% volume)	ND*
Enxofre total (%volume)	< 0,0150

*ND = Não detectado

A Tabela 12 indica a composição da gasolina base em função das famílias de hidrocarbonetos e do número de carbonos em percentual molar. Através da determinação da composição da gasolina base, pode-se estabelecer a sua massa molar média de 107 g mol^{-1} e fórmula molecular C_8H_{15} . Estes valores são necessários para a determinação da composição dos gases de descarga proveniente da sua combustão.

Tabela 12. Composição da gasolina base (Gb) em função de grupos das famílias de hidrocarbonetos e número de carbonos em percentual molar.

<i>N. Carbonos</i>	<i>Olefinas</i>	<i>n-Parafinas</i>	<i>i-Parafinas</i>	<i>Naftênicos</i>	<i>Aromáticos</i>
C ₄	0,3	ND	ND	ND	ND
C ₅	9,4	0,4	0,2	0,3	ND
C ₆	11,5	ND	1,3	0,7	ND
C ₇	7,4	ND	5,3	3,2	ND
C ₈	2,8	1,2	2,6	9,7	1,6
C ₉	1,3	ND	5,3	5,1	4,8
C ₁₀	ND	ND	3,0	0,3	10,4
C ₁₁	0,1	0,5	0,7	ND	3,9
C ₁₂	1,0	0,3	1,5	0,1	1,5
C ₁₃	0,4	0,1	ND	ND	0,2
C ₁₄	0,2	0,1	ND	ND	0,8
C ₁₅	0,4	0,2	ND	ND	0,1
Total	34,8	2,7	20,0	19,2	23,3

ND: significa não detectado

4.1.1.3 Das formulações

A Tabela 13 apresenta os valores de densidade e índice antidetonante para a gasolina base e formulações desta com 10% m/m em etanol e em TAEE. Como pode ser visto, a massa específica e o índice antidetonante da mistura aumentaram pela adição do oxigenado. No entanto, o maior efeito é encontrado para o etanol. Ambas as propriedades são importantes para diminuir o consumo, dependendo do motor utilizado. Nos veículos equipados com injeção eletrônica, por permitirem o controle da relação ar/combustível, o consumo pode não ser afetado. No entanto, veículos mais velhos, equipados com carburador e mesmo para veículos mais novos, operando temporariamente sob determinadas condições onde a relação ar/combustível não é controlada (partida a frio, por exemplo), variações na massa específica podem afetar a relação ar/combustível. Guibet¹⁰⁷ faz referência que o aumento na massa específica em 1% pode resultar em uma redução no consumo de 1%, é claro respeitadas as especificações de cada motor. Combustíveis com elevado índice antidetonante podem ser utilizados em motores com altas taxas de compressão, entretanto um valor mínimo especificado é necessário. No Brasil, a legislação estabelece um valor mínimo de 87,5 e um máximo de 91,5 para a gasolina comum¹³⁰.

Tabela 13. Características físico-químicas da Gb e suas formulações.

<i>Propriedades físico-químicas</i>	<i>Gasolina base</i>	<i>10etanol</i>	<i>10TAEE</i>
Massa específica a 20 °C (kg m ⁻³)	741,5	746,3	744,8
Índice antidetonante (RON+MON)/2	88,0	88,9	88,1

Outra propriedade importante a considerar é a entalpia de combustão, uma vez que é a medida do conteúdo de energia do combustível que vai influir diretamente na economia

do combustível. Os hidrocarbonetos puros apresentam uma relação linear empírica entre a entalpia de combustão e a densidade¹¹⁵.

Outra forma de expressar a volatilidade dos combustíveis líquidos é através das curvas de destilação. A volatilidade é uma grandeza que está relacionada com a facilidade de uma substância passar da fase líquida para a fase vapor, que também vai ser influenciada pelo sistema de admissão do motor. A curva de destilação pode ser representada simplificadamente por três pontos T10, T50 e T90, que representam as temperaturas nas quais 10, 50 e 90%, em volume da gasolina, vaporizam. Estas temperaturas caracterizam a volatilidade das frações leves, médias e pesadas do combustível. Tais frações afetam os motores em diferentes condições de operação. Os compostos da gasolina que possuem ponto de ebulição perto de T10% têm influência na partida a frio do motor. A faixa intermediária próxima a T50% controla o motor com relação ao seu tempo de aquecimento. A parte final contém componentes com alto ponto de ebulição e alto poder calorífico, situado ao redor de T90%, sendo importante tanto para a economia do combustível quanto para o desempenho do motor quando está completamente aquecido. A T90% também influencia no aumento do desempenho, por auxiliar na diminuição da perda de potência por atritos entre anéis do êmbolo. Estas características, bem como as condições ambientais, são de extrema importância, principalmente para a operação de motores à combustão interna com ignição por centelha, pois as gasolinas com compostos muito leves ou muito pesados poderão levar à formação de uma mistura ar/combustível de qualidade inferior, influenciando no processo de combustão.

A Figura 22 apresenta os perfis das curvas de destilação da gasolina base e suas formulações com 10,0% m/m de etanol e TAEE. O etanol, que possui ponto de ebulição de 78°C, reduz a temperatura de ebulição da mistura de hidrocarbonetos/etanol devido à formação de azeótropos de mínima temperatura. Como se observa, ocorre uma redução significativa da temperatura de ebulição, formando um patamar no perfil da curva de destilação, praticamente estável entre 50 e 60 °C, facilitando a vaporização do combustível no coletor de admissão. O TAEE, com temperatura de ebulição de 102 °C e estrutura química similar aos hidrocarbonetos constituintes da gasolina, desloca o perfil da curva de destilação da gasolina base para maiores temperaturas. Este efeito é justificado em função do TAEE apresentar maior peso molecular e temperatura de ebulição.

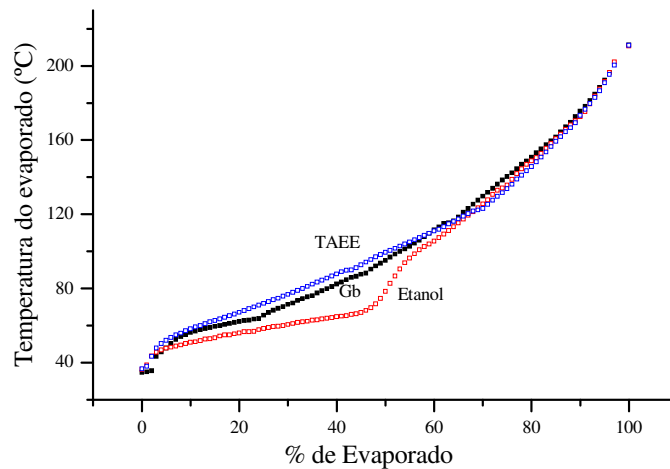


Figura 22. Perfis das curvas de destilação da gasolina base e suas formulações com 10,0% m/m de etanol e TAAE.

4.1.2 Testes de consumo específico em motor Ciclo Otto

O consumo específico (g/kWh) é um parâmetro fundamental na caracterização do desempenho do combustível, pois dimensiona o gasto máximo de combustível (g) utilizado para gerar 1,0 kWh de trabalho.

4.1.2.1 Consumo específico da gasolina base

O consumo específico (g/kWh) em função do lambda (λ) para a gasolina base, apresentado na Figura 23, segue tendências semelhantes ao encontrado em trabalhos realizados por outros autores¹⁰⁷ de que os combustíveis apresentam um máximo no consumo em regiões de queima rica tendendo a ser minimizado a medida que se aproxima da região com excesso de ar, embora se observe uma boa dispersão dos valores, principalmente para a região de queima pobre.

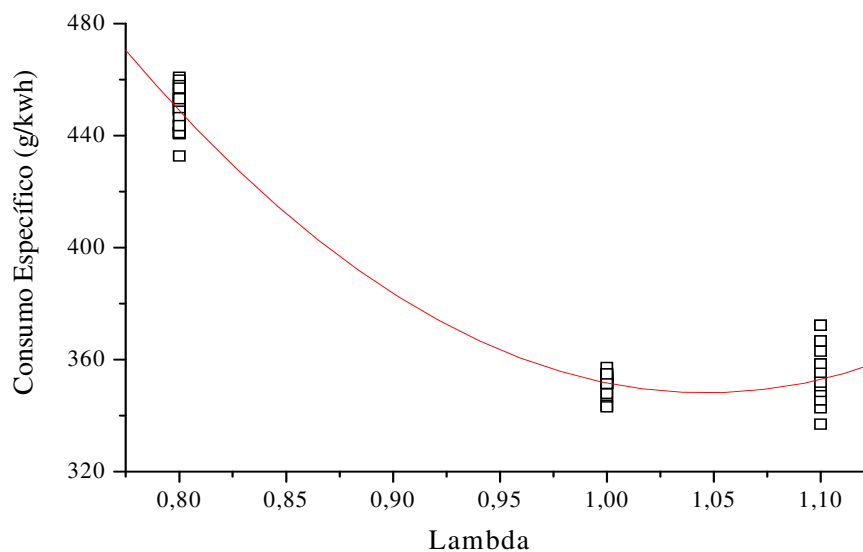


Figura 23. Efeito da relação ar/combustível no consumo específico (g/kWh) para a Gb.

4.1.2.2 Consumo específico e potência da gasolina base e compostos oxigenados

Conforme pode ser visto na Figura 23, os valores de consumo específico apresentam dispersões para uma mesma condição de operação de relação ar/combustível (λ). Observou-se que o sensor de oxigênio do módulo de injeção eletrônica apresentava uma sensível variação do sinal em função da temperatura do ar admitido naquelas condições de operação. Com o objetivo de corrigir este efeito e melhorar a resposta do sistema de injeção eletrônica de combustível, visando o controle da formação da mistura ar/combustível para gerar uma combustão mais eficiente, determinou-se o percentual de oxigênio no gás de descarga, através da utilização de cromatografia a gás com detector de condutividade térmica. Desta forma, estabeleceu-se uma correlação entre o lambda e o percentual de oxigênio no gás de descarga.

A Figura 24(a) apresenta o consumo específico e a Figura 24(b) a potência para a gasolina base e compostos oxigenados, avaliados em diferentes regiões de queima (rica, estequiométrica e pobre), agora com a devida correção obtida como função da concentração do gás oxigênio nos gases de descarga. O valor de 0,48% de oxigênio corresponde ao lambda estequiométrico ($\lambda=1$), enquanto 4,5% de oxigênio correspondem à região levemente pobre ($\lambda=1,1$). Na região de queima rica (com excesso de combustível), a

concentração de oxigênio nos gases de descarga situa-se entre 0,05 a 0,47. A condição estequiométrica indicada na Figura 24 pela linha pontilhada é equivalente à concentração molar de oxigênio de 0,48% nos gases de descarga e corresponde a região de queima que operam os veículos automotivos movidos à gasolina. Nesta região é feito o tratamento pós-combustão dos gases de descarga utilizando-se catalisadores convencionais de três vias para redução das emissões dos óxidos de nitrogênio, e oxidação dos hidrocarbonetos não queimados e monóxido de carbono.

A região de queima pobre (com excesso de ar) é representada pelos pontos cuja concentração molar de oxigênio situa-se entre 0,49 a 5,47%. Nesta região, obtém-se combustão completa, ocorrendo uma drástica redução nos níveis de emissões de CO e H₂. A utilização de catalisadores de três vias convencionais é ineficiente para a redução catalítica seletiva dos óxidos de nitrogênio, que, devido a menor temperatura, ao excesso de oxigênio e baixa concentração de agentes redutores, principalmente do hidrogênio, apresenta menores concentrações nesta região.

Cada combustível possui uma relação estequiométrica para que a combustão se realize com a máxima eficiência. No entanto, para a grande maioria dos combustíveis, a potência máxima ocorre na região com excesso de combustível (região de queima rica). Porém, além do consumo, aumenta o nível de emissões de monóxido de carbono e hidrocarbonetos não queimados, uma vez que nesta região a combustão é incompleta em virtude da menor quantidade de oxigênio. Observando-se a Figura 24, verifica-se que estes fatos são verdadeiros, pois o consumo específico e a potência são máximos na região de queima rica (à esquerda da linha pontilhada), o mínimo é obtido na região de queima ligeiramente pobre (à direita da linha pontilhada). Uma ressalva faz-se com relação aos resultados encontrados para os álcoois (etanol e isoamílico), empregados para este estudo quando se utiliza o motor do subitem 3.4, que apresentam um comportamento diferenciado com relação aos valores de potência. Estes apresentam os menores valores de potência quando comparados com os demais combustíveis puros, porém eles tendem a permanecerem praticamente constantes para as maiores concentrações de oxigênio. A entalpia de vaporização tem uma forte influência no desempenho do motor, pois quanto maior seu valor maior será a quantidade de calor retirado do ar que está no coletor de admissão e, com isso, menor a temperatura da mistura admitida. Esta diminuição de temperatura na região do coletor de admissão aumenta a densidade da mistura, aumentando a massa ar/combustível a ser admitida no motor, ou seja, melhora a eficiência volumétrica

do motor¹⁰⁷. O álcool isopropílico apresenta maior valor de potência que o etanol devido ao seu maior poder calorífico¹¹⁵.

Comparando-se o consumo específico da gasolina base e os compostos oxigenados nas várias regiões de queima, Figura 24(a), observa-se que estes apresentam um maior consumo para qualquer uma das regiões estudadas.

O consumo específico para a gasolina base na região estequiométrica é de 347 g/kWh. Dentre os compostos oxigenados avaliados, o etanol apresenta os maiores valores de consumo em todas as regiões de queima, com 550 g/kWh na região estequiométrica, o que corresponde a um aumento no consumo de 59%. Considerando a entalpia de combustão do etanol $\Delta H_{comb} = -30 \text{ MJ kg}^{-1}$ e da gasolina base $\Delta H_{comb} = -47 \text{ MJ kg}^{-1}$ e o mesmo rendimento térmico, a massa de etanol necessária para desenvolver uma unidade de trabalho é 59% superior à massa da gasolina base pelo seu menor poder calorífico.

O maior consumo específico observado para o álcool isoamílico em relação ao TAAE pode ser explicado em função da sua elevada viscosidade e baixa pressão de vapor, o que dificulta a sua vaporização no coletor de admissão, gerando instabilidade no processo de combustão. Pois, durante o processo de combustão, uma parte do combustível precipita-se na parede do coletor de admissão, assim, formando uma película cuja espessura vai depender também das características físico-químicas do combustível, bem como da pressão no coletor de admissão e da condição de carga do motor.

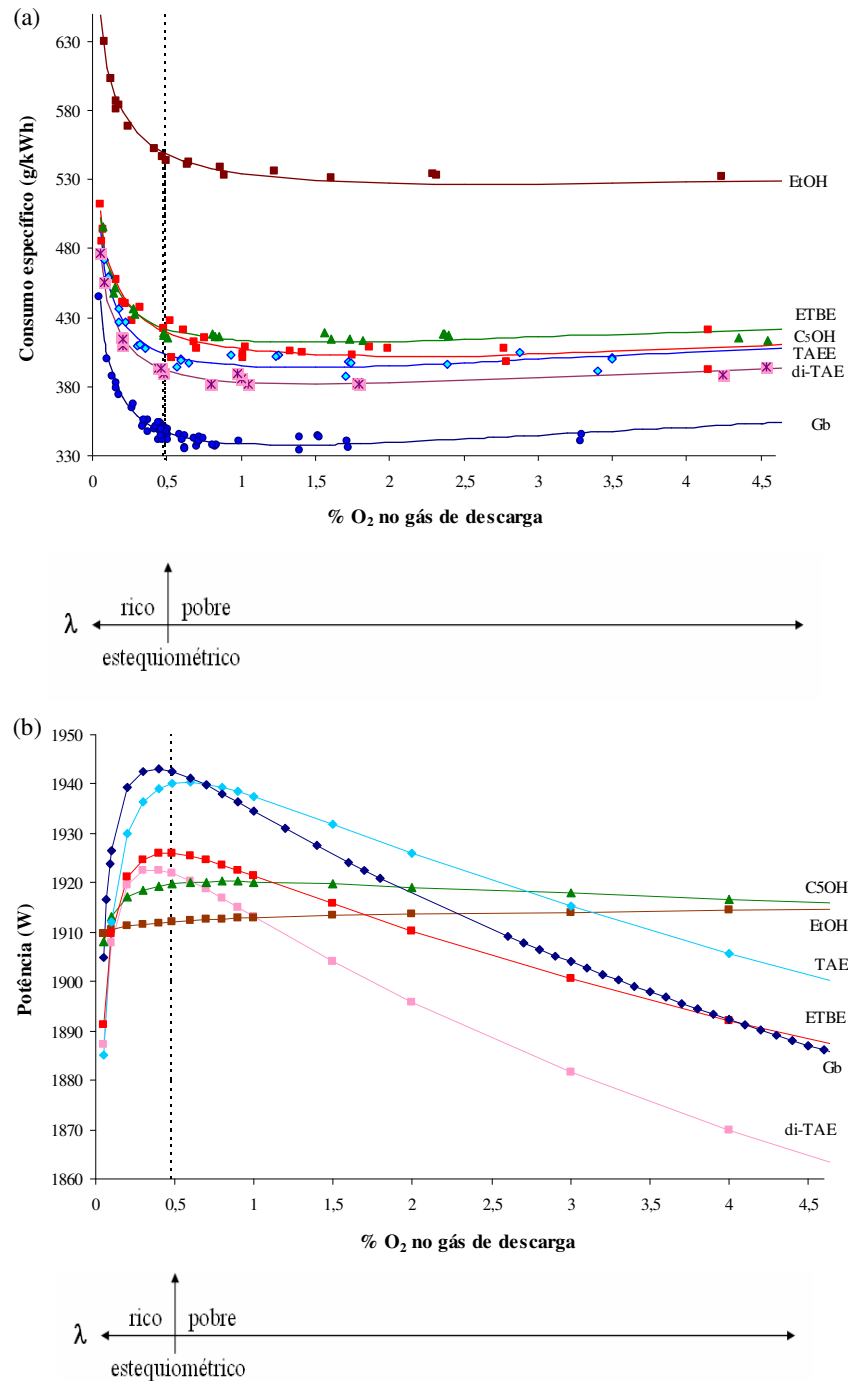


Figura 24. (a) Consumo específico e (b) potência da gasolina base e compostos oxigenados puros em função da concentração molar de oxigênio nos gases de descarga.

No funcionamento dinâmico do motor, esse filme de combustível na parede pode levar à variação da condição de mistura e diminuição da eficiência volumétrica de modo

que a massa de combustível armazenada nessa película deve ser a mínima possível. Como a viscosidade do álcool isoamílico é maior, pode estar influenciando de maneira mais acentuada na formação uma mistura ar/combustível menos eficiente. A viscosidade pode influenciar o fluxo do combustível uma vez que está relacionada com o número de Reynolds (utilizado para o cálculo do regime de escoamento de determinado fluido sobre uma superfície). Se o valor crítico desta constante (número de Reynolds), estabelecido para os veículos a gasolina for ultrapassado pode afetar as condições de operação do motor. Assim, um aumento na viscosidade do combustível poderá diminuir o fluxo de combustível e aumentar a relação ar/combustível.

Comparados com a gasolina base, todos os oxigenados apresentam alto consumo. O di-TAE apresenta os resultados mais próximos da gasolina. O aumento no consumo específico para os compostos oxigenados é devido à diferença na entalpia de combustão destes produtos. No caso específico para o etanol, é possível aumentar o rendimento térmico do ciclo aumentando a taxa de compressão, uma vez que este apresenta elevado índice antidetonante, o que favorece o seu uso em máquinas com altas taxas de compressão²⁵⁸.

4.1.2.3 Consumo específico e potência de formulações da gasolina base com compostos oxigenados

O consumo específico na região de queima próxima à estequiométrica, com porcentagem de oxigênio nos gases de descarga variando na faixa de 0,2 a 0,8 para as formulações com os compostos oxigenados está apresentado na Figura 25. Como pode ser visto, aumentando a concentração de compostos oxigenados nas formulações, ocorre um aumento no consumo do combustível. O consumo é menor na região levemente pobre, apresentando menores valores para as formulações com menores concentrações de oxigenados.

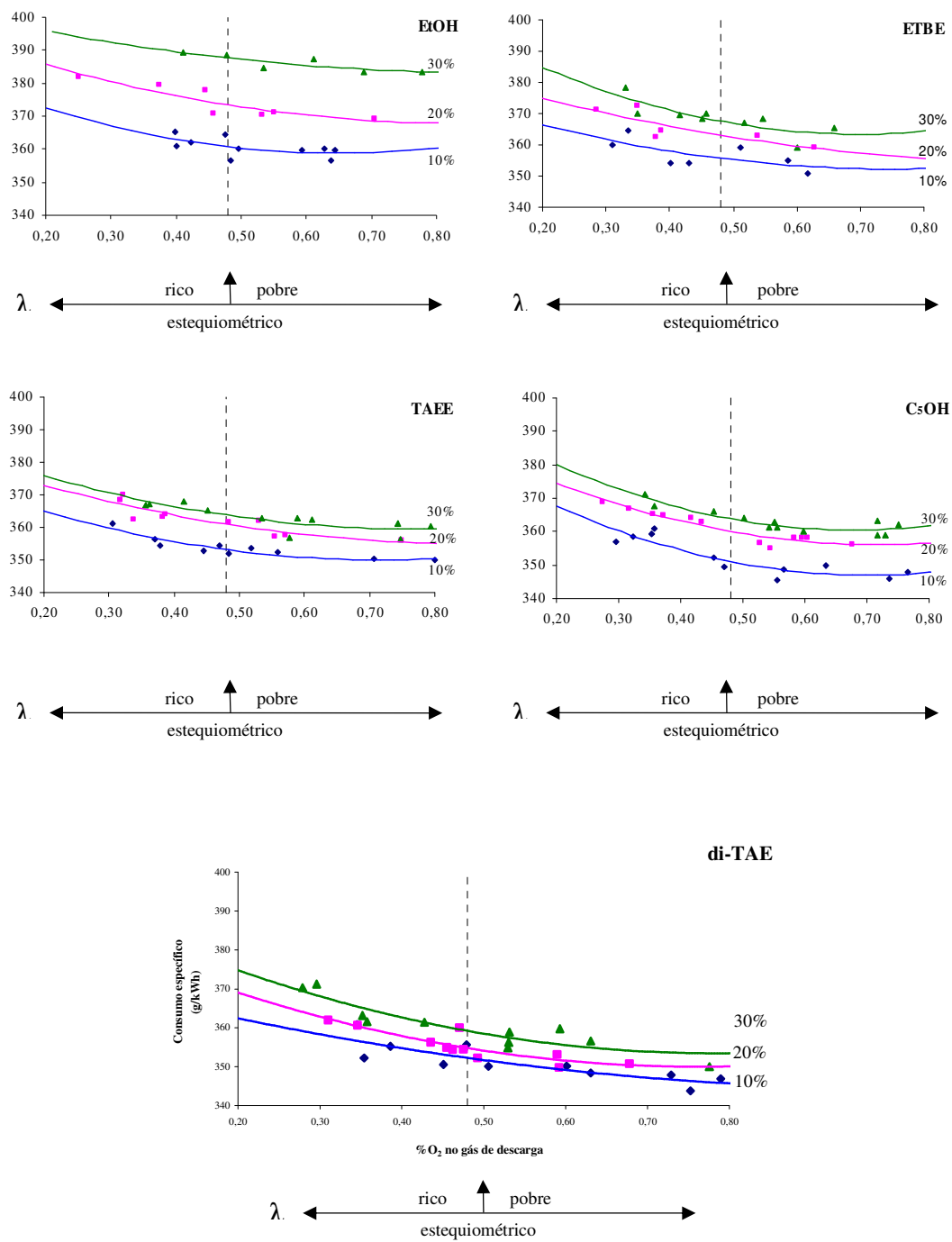


Figura 25. Consumo específico das gasolinas formuladas com 10, 20 e 30% (m/m) de etanol (EtOH), ETBE, TAAE, di-TAE e álcool isoamílico(C₅OH), em função da concentração de gás oxigênio na descarga (% molar).

A condição estequiométrica é indicada pela linha pontilhada, com a concentração molar de O₂ de 0,48%.

A Figura 26 ilustra o perfil do consumo específico para as formulações no ponto estequiométrico (concentração de oxigênio nos gases de descarga igual a 0,48% molar), que corresponde à região próxima da qual opera a maioria dos veículos à gasolina. Comparando-se os perfis do consumo específico indicados na Figura 26, constata-se que, dentre os aditivos, o etanol apresenta maior consumo em formulações com a gasolina. Observa-se que, embora o di-TAE aumente o consumo específico à medida que sua concentração aumenta na gasolina, este é menor para todas as proporções em relação aos demais oxigenados.

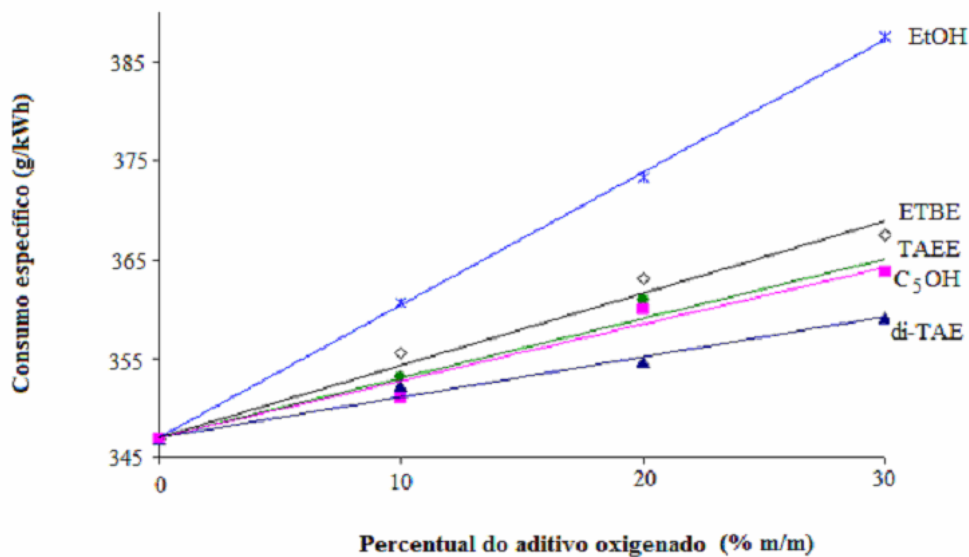


Figura 26. Consumo específico (g/kWh) na condição estequiométrica para as formulações da gasolina com 10, 20 e 30% (m/m) dos compostos oxigenados (etanol, ETBE, TAEe, di-TAE e álcool isoamílico)

Na Figura 27, pode-se observar (a) a variação da temperatura no coletor de admissão e (b) a variação da temperatura dos gases na descarga com relação ao percentual de oxigenados nas formulações, quando se trabalha na região próxima a da estequiométrica. Pode-se constatar que o etanol diminui a temperatura da mistura ar/combustível para as formulações com gasolina em 10% em volume do mesmo. Tal diminuição deve-se ao fato da menor entalpia de vaporização do etanol que, nesta concentração, apresenta seu maior efeito. À medida que o seu percentual aumenta nas formulações a variação desta temperatura, praticamente, mantém-se constante. Esta

diminuição de temperatura pode causar um aumento da densidade da mistura levando a um aumento da potência. Para as demais concentrações predomina o baixo poder calorífico do etanol. Quando etanol é adicionado a uma formulação, ele pode prover mais oxigênio para a combustão, desse modo, ocasionando um efeito chamado de empobrecimento da mistura²⁵⁹. Em virtude do efeito de empobrecimento, as emissões de monóxido de carbono decrescem tremendamente.

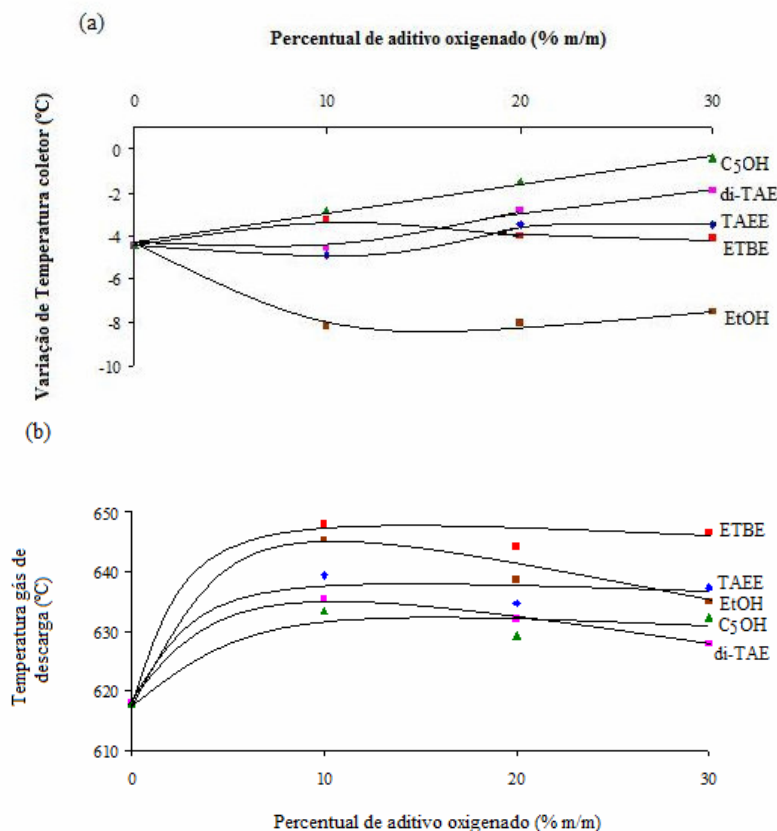


Figura 27. (a) Variação da Temperatura (°C) no coletor de admissão e (b) Temperatura dos gases de descarga (°C) na condição estequiométrica para as formulações da gasolina com 10, 20 e 30% (m/m) dos compostos oxigenados (EtOH, ETBE, TAE, di-TAE e C₅OH)

O aumento do consumo específico para as formulações com os compostos oxigenados ocorre devido à menor entalpia de combustão destes produtos em relação à gasolina base (47 MJ kg⁻¹), ou seja, a presença de oxigênio na molécula tende a reduzir a entalpia de combustão dos produtos. Considerando-se que o etanol apresenta aproximadamente 35% de oxigênio na molécula, sua entalpia de combustão (30 MJ kg⁻¹) é menor que a dos éteres (aproximadamente 39 MJ kg⁻¹), com as seguintes porcentagens

molares de oxigênio: ETBE (16% de O), TAEE (14% de O) e di-TAE (10% de O). O álcool isoamílico, por apresentar maior massa molar em relação ao etanol, apresenta menor porcentagem de oxigênio na molécula (18,2% de O).

De acordo com a Figura 27(b), as temperaturas dos gases de descarga sofrem um aumento para as formulações com 10% dos oxigenados, tendendo a permanecer praticamente constante à medida que o percentual dos mesmos aumenta nas formulações, com exceção do etanol e di-TAE que tendem a diminuir. Isto acarretará provavelmente em um aumento das emissões de óxidos de nitrogênio devido a menor temperatura e menor entalpia de vaporização e, conseqüentemente, aumentando as emissões de hidrocarbonetos não queimados pelas temperaturas mais baixas, o que pode causar a extinção da chama e/ou a queima parcial da mistura ar/combustível próxima à parede da câmara, resultando em um aumento das emissões de HCs¹⁵⁹.

4.1.3 Tratamento pós-combustão

4.1.3.1 Composição dos gases de descarga

Devido a efeitos cinéticos e de equilíbrio, a composição final dos gases de descarga no processo de combustão é uma mistura complexa de vários componentes. Em misturas ricas, a quantidade de oxigênio disponível é insuficiente para a oxidação completa do combustível, ocorrendo a formação de produtos como monóxido de carbono e hidrocarbonetos não queimados ou parcialmente queimados em concentrações elevadas. Em misturas pobres, ocorre uma redução significativa na concentração de monóxido de carbono e hidrogênio. Em virtude das elevadas temperaturas na câmara de combustão, aumenta a formação de óxidos de nitrogênio provenientes da reação entre o nitrogênio e o oxigênio do ar atmosférico^{107,159}.

Normalmente, motores de combustão interna com ignição por centelha trabalham com taxa de compressão (é a taxa entre o volume de deslocamento do embolo mais o tamanho da câmara de combustão pelo volume da câmara de combustão)¹⁰⁷ que se situa entre 9,5 e 10,5. Com a utilização desta taxa de compressão as emissões de óxidos de nitrogênio situam-se na faixa de 1000 mg L⁻¹. O motor-gerador utilizado para os testes possui taxa de compressão igual a 8,0, com isto a formação de óxidos de nitrogênio é menor situando-se na faixa de 250 mg L⁻¹.

4.1.3.1.1 Emissões de monóxido de carbono e hidrogênio

A Figura 28(a) apresenta o percentual de monóxido de carbono, enquanto a Figura 28(b), o hidrogênio presente nos gases de descarga da combustão da gasolina base em função da relação ar/combustível (λ). O hidrogênio provém do craqueamento dos hidrocarbonetos na câmara de combustão e pelo deslocamento da reação do “vapor d’água”^{107,159}. Quando o motor está operando com misturas deficientes em oxigênio, em relação à quantidade estequiométrica, as emissões de monóxido de carbono e hidrogênio são mais elevadas. Em contrapartida, com misturas ricas em oxigênio, a combustão é completa e as quantidades de monóxido de carbono e hidrogênio são minimizadas. A reação de oxidação do monóxido de carbono é reversível a temperaturas elevadas, e desta forma, este gás sempre estará presente, em menor ou maior quantidade, nos gases de descarga^{107,159}. Embora os percentuais de CO e H₂ sejam minimizados na região de queima pobre, estão presentes com concentrações em torno de 0,3 e 0,1%, respectivamente no gás de descarga.

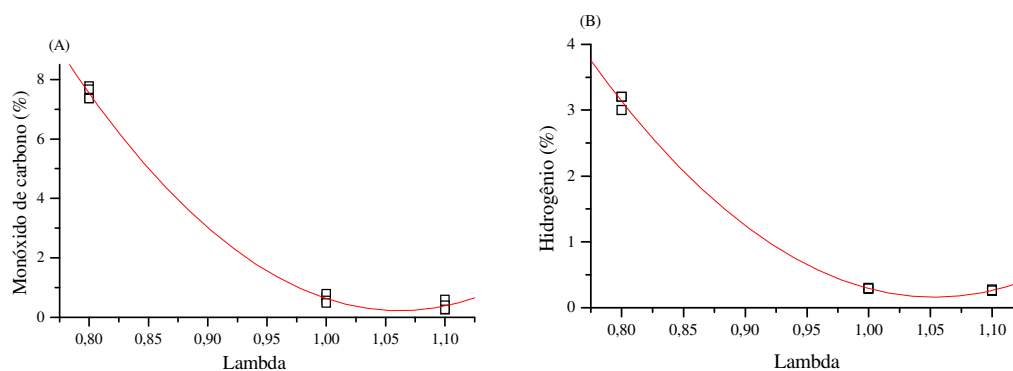


Figura 28. Percentual de (A) CO e (B) H₂ presentes nos gases de descarga da combustão de Gb.

4.1.3.1.2 Emissões de monóxido de nitrogênio

A Figura 29 apresenta o nível de NO (mg L⁻¹) presente nos gases de descarga da combustão da gasolina base em função da relação ar/combustível (λ). Quando o motor opera com misturas deficientes em oxigênio, as emissões de óxido de nitrogênio são mínimas. Este fato pode ser explicado devido à combustão incompleta com conseqüente redução da temperatura na câmara de combustão, diminuindo a velocidade de reação para formação do monóxido de nitrogênio. Próximo da relação ar/combustível estequiométrica

($\lambda=1$), a produção de óxido de nitrogênio é máxima, uma vez que a temperatura na câmara de combustão é muito alta. Quando o motor opera com excesso de oxigênio, observa-se uma redução nas emissões do monóxido de nitrogênio, então, seguindo a tendência da redução da temperatura da chama devido ao excesso de ar. O aumento no avanço da ignição eleva a temperatura da câmara de combustão aumentando as emissões de monóxido de nitrogênio. As emissões do monóxido de nitrogênio dependem basicamente da relação ar/combustível e taxa de compressão de motores, sendo pouco sensível a composição do combustível^{107,159}.

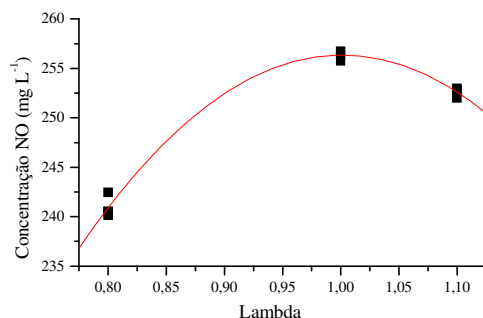


Figura 29. Concentração de NO (mg L⁻¹) nos gases de descarga da combustão de gasolina base em função do lambda nos gases da descarga.

4.1.3.2 Redução catalítica seletiva de NO_x (RCS)

O estudo de atividade da redução catalítica seletiva do NO_x, utilizando uma mistura real, é de difícil interpretação. Com o objetivo de facilitar a interpretação dos resultados obtidos com mistura real, utilizou-se uma mistura sintética com redutores não oxigenados (propeno) e oxigenados (etanol). O efeito do hidrogênio também foi avaliado através da adição deste no meio reacional, uma vez que a mistura real possui hidrogênio em pequenas concentrações.

4.1.3.2.1 RCS de NO_x Com utilização de mistura sintética

Os ensaios de atividade/seletividade de redução dos óxidos de nitrogênio com a utilização de uma mistura sintética foram realizados em uma única velocidade espacial de 30.000 h⁻¹. Foram utilizados o propeno (C₃H₆) e o etanol (C₂H₅OH) como espécies redutoras. Também foi analisado o efeito do hidrogênio na mistura reativa. O volume de catalisador foi de 0,8 mL e o fluxo de 400 mL min⁻¹. As concentrações dos reagentes foram

de 5,0% de oxigênio (O_2), 0,1% de propeno, 0,1% de etanol, 0,1% de hidrogênio. Os óxidos de nitrogênio foram utilizados nas concentrações de 1000 mg L^{-1} de NO, 120 mg L^{-1} de NO_2 e 10 mg L^{-1} de N_2O . Considerou-se como o início da atividade catalítica valores de 10% de conversão do NO. Foram avaliados os catalisadores 1,5 e 3Ag, os bimetálicos com prata e os 0,05 e 0,5Pt.

4.1.3.2.1.1 Catalisadores de prata

Os catalisadores de prata têm sido muito utilizados para a RCS de NO_x em motores que operam em excesso de oxigênio empregando hidrocarbonetos, justificando-se assim sua escolha para os testes tanto com mistura sintética como real^{47,56,58,61-64,219,232,245,260-261}.

A Figura 30 apresenta a atividade catalítica para a redução seletiva de NO_x empregando-se propeno com e sem a adição de hidrogênio sobre os sistemas contendo 1,5Ag e 3Ag, bem como o suporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, utilizando diversas temperaturas.

De acordo com a Figura 30, observa-se que o início da atividade catalítica para a RCS do NO ocorre após o início da oxidação do propeno sem a adição de hidrogênio. A temperatura de máxima conversão de NO para o catalisador 1,5Ag (90%) é de aproximadamente 700 K. O catalisador 3Ag apresenta conversão máxima (70%) após a temperatura de cerca de 750 K. Observa-se que a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ apresenta um perfil de comportamento para a RCS do NO semelhante aos catalisadores estudados, porém com conversão máxima próxima ao catalisador com a menor quantidade em prata.

A $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ é ativa para a redução do NO a temperaturas acima de 673 K quando se utiliza propeno²⁶². A maior conversão de NO encontrada para o catalisador com menor quantidade de prata deve-se ao fato de que a superfície da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ encontra-se com um maior número de sítios ativos disponíveis para a reação de redução.

Observa-se que a presença da prata diminui a temperatura de conversão do propeno e melhora a redução seletiva do NO_x , embora observem-se algumas diferenças em função da concentração da prata.

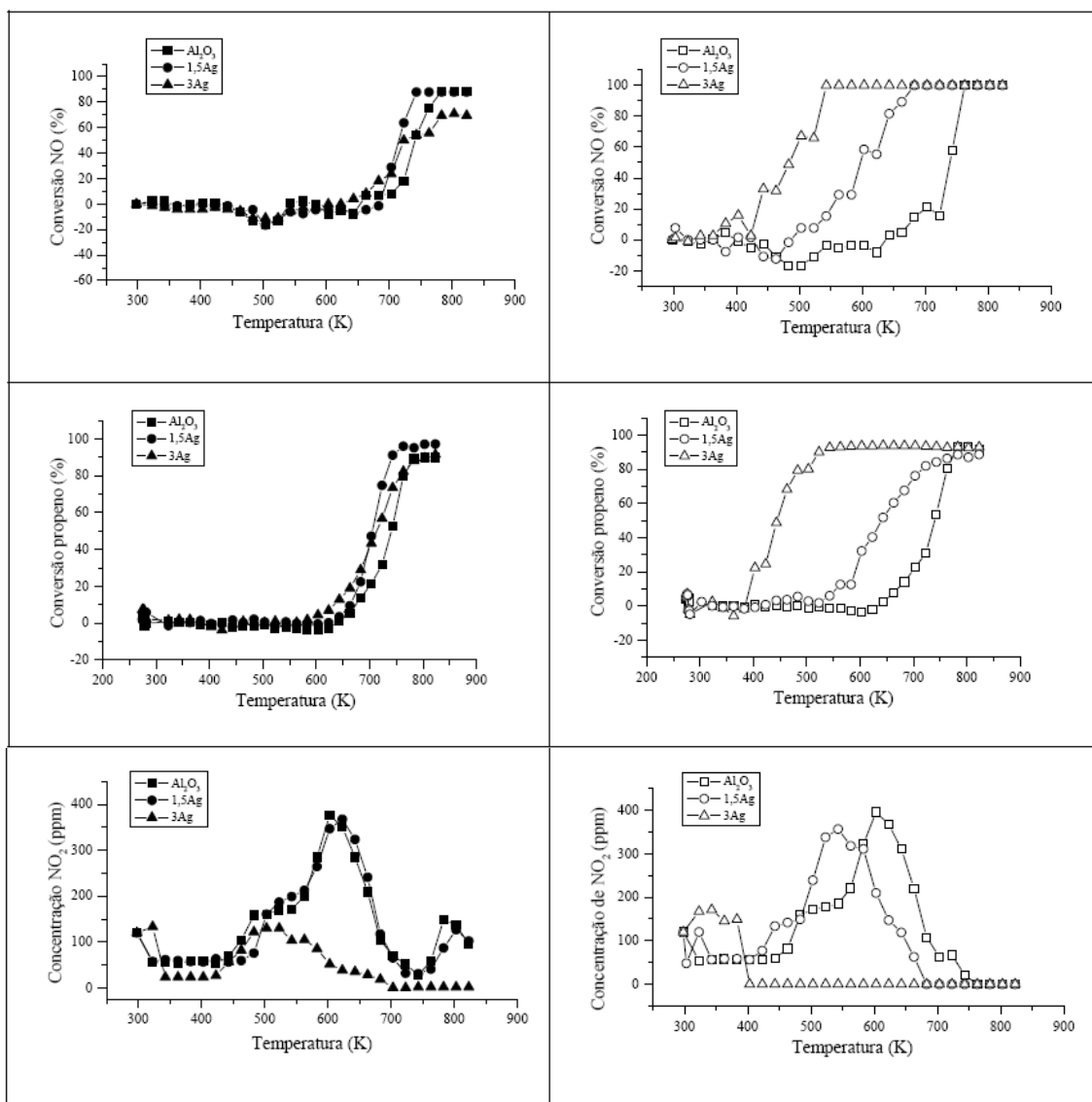


Figura 30. Atividade catalítica para a reação de RCS de NO_x com propeno em ausência (símbolos cheios) e presença de hidrogênio (símbolos vazios) de hidrogênio para os catalisadores de prata e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

De uma maneira geral, o sistema com menor conteúdo em prata (1,5Ag) apresenta um comportamento mais próximo ao do suporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, alcançando em ambos os casos um maior grau de conversão de NO, ainda, que uma pequena parte do hidrocarboneto apresenta oxidação parcial, assim, resultando na formação de pequenas quantidades de monóxido de carbono (CO) e outros produtos resultantes deste processo, como, por exemplo, ácido cianídrico (HCN). O sistema 3Ag apresenta um aumento na atividade para a oxidação não seletiva do propeno, se bem que a redução seletiva do NO começa a uma temperatura ligeiramente menor do que no sistema com Al_2O_3 . Praticamente, não se

observa produção de N_2O durante a redução de NO para nenhum dos catalisadores. Além disso, são observadas diferenças entre os dois sistemas de prata quanto à sua atividade para a oxidação de NO a NO_2 , estando mais favorecido o sistema 1,5Ag e igualmente para o suporte $\gamma-Al_2O_3$. O NO_2 tem sido proposto em trabalhos anteriores sobre sistemas deste tipo, de maneira equivalente ao observado em catalisadores de Au/Al_2O_3 promovidos com Mn_2O_3 ²⁴⁸, como um possível intermediário de reação ou um promotor da mesma⁵⁵. A comparação dos dados obtidos sobre os catalisadores estudados sugere, em troca, um papel limitado para este composto, ao menos para a amostra com maior conteúdo de prata (3Ag), de acordo também com outros dados de literatura²⁶³. Todavia, não se pode descartar o envolvimento do NO_2 em processos que ocorrem com os outros dois sistemas investigados (1,5Ag e $\gamma-Al_2O_3$).

A Figura 31 mostra espectros de infravermelho FTIR, obtidos na fase gasosa, da mistura de reação com propeno e dos produtos de reação quando se utiliza o catalisador com 1,5Ag a temperatura de 700 K. Na Figura 31(A), podem ser observadas as absorções da mistura reacional e do redutor (propeno). O N_2O absorve nas regiões 2237, 2213, 1300 e 1275 cm^{-1} . O NO absorve nas regiões 1905 e 1847 cm^{-1} , enquanto o NO_2 a 1665, 1634 e 1602 cm^{-1} . Já o propeno apresenta absorções nas regiões 3090, 2953 e 918 cm^{-1} . Na Figura 31(B), pode-se observar a formação do CO (2140 cm^{-1}) e CO_2 (2340 cm^{-1}). Os últimos também estão presentes quando se utiliza o catalisador 3Ag e o suporte $\gamma-Al_2O_3$.

A análise mediante *in situ*-DRIFTS põe em evidência que o papel da prata poderia estar relacionado com a promoção dos processos de ativação tanto do propeno como do NO . Assim, a análise da Figura 32 indica que os NO_x se ativam mediante a formação de espécies nitrato mono ou bidentadas (bandas a 1710, 1550 e 1252 cm^{-1})⁵⁶. Em troca, o propeno ativa-se, fundamentalmente, mediante a formação de espécies acrilatos (bandas ou ombros a 2909, 1636, 1562, 1457, 1351 e 1294 cm^{-1}); esta atribuição também está baseada na observação do mesmo tipo de bandas na ausência de NO ⁵⁶. Esta ativação difere de alguns resultados constantes na literatura que propõem fundamentalmente a ativação do mesmo mediante a formação de espécies acetato²⁶³, ainda que coincida com propostas realizadas para catalisadores de óxido de estanho disperso ou para catalisadores de Ag/Al_2O_3 preparados mediante impregnação com complexos de EDTA sob condições similares^{52,61}. Além disso, os espectros põem em evidência a geração de espécies adsorvidas de cianetos (banda a 2147 cm^{-1}), que constituem um intermediário de reação na etapa final do mecanismo, de acordo também com propostas feitas por outros autores^{52,263}.

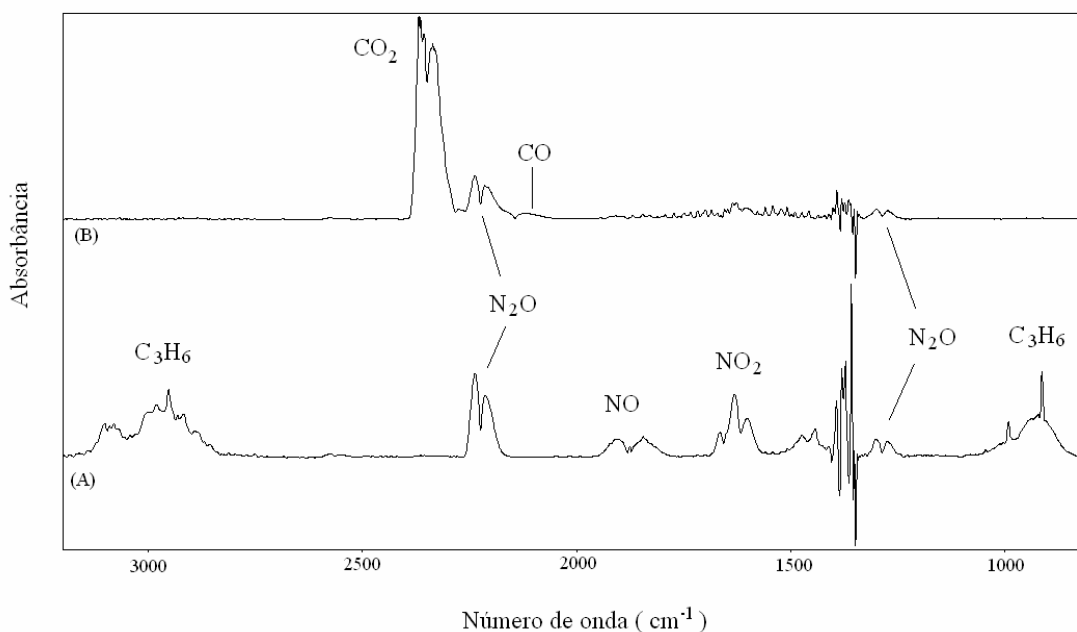


Figura 31. Espectro FTIR dos compostos na fase gasosa da (A) mistura reacional e dos (B) produtos formados a temperatura de 700 K quando se utiliza o catalisador 1,5Ag.

A introdução de hidrogênio na mistura produz efeitos promotores significativos sobre as conversões de NO_x e propeno, cuja magnitude depende em grande medida da concentração da prata no catalisador, conforme Figura 30. O sistema que mostra um maior efeito promotor do hidrogênio é o com maior conteúdo de prata, 3Ag, enquanto o suporte Al_2O_3 praticamente não apresenta mudanças frente à presença do hidrogênio na mistura reativa. Observa-se que a oxidação do propeno e a atividade catalítica da redução do NO para os catalisadores com prata iniciam no intervalo de 400 e 500 K. O NO é totalmente convertido nas temperaturas próximas a 500 e 650 K para os catalisadores com 3Ag e 1,5Ag, respectivamente. O suporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ praticamente não sofreu alteração para o início da oxidação do propeno e da atividade catalítica da redução do NO, no entanto alcançou conversão total do NO na temperatura próxima a 750 K.

Por outro lado, a atividade da alumina deve estar relacionada com a presença de determinados grupos de hidroxila ativos em sua superfície, principalmente os de maior acidez²⁰⁰, como pode ser visto nas mudanças observadas nesta zona do espectro, sob interação com os diferentes reativos (Figura 30), e mostram que o próprio suporte apresenta um papel importante no mecanismo de reação.

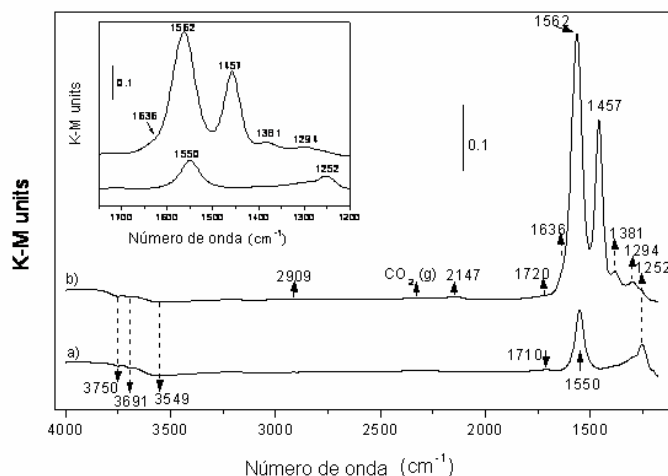


Figura 32. Espectros DRIFTS com utilização do catalisador 1,5Ag.
 (a) com NO + O₂; (b) com NO + O₂ + C₃H₆

A Figura 33 apresenta a concentração de N₂O para o catalisador 3Ag com e sem a adição de hidrogênio.

Outras diferenças apreciáveis entre os sistemas estão relacionadas com a produção de uma quantidade significativa de N₂O durante a redução seletiva de NO_x a baixas temperaturas, somente sobre o catalisador mais ativo, 3Ag (Figura 33), enquanto nos outros dois sistemas, 1,5Ag e γ-Al₂O₃, praticamente, não ocorre a produção do dito composto. Existem diferentes hipóteses para explicar o efeito promotor do hidrogênio sobre a RCS do NO_x^{65,263}. Supõe-se que o hidrogênio poderia estar diretamente envolvido no mecanismo de reação e promover um ou vários passos no suposto mecanismo. Neste sentido, tem-se observado que a presença do hidrogênio poderia promover a geração de intermediários oxigenados dos hidrocarbonetos, mais ativos para os processos de redução do NO_x²²², e a formação ou reatividade de espécies nitrato, assim, como a transformação de espécies cianetos a isocianatos que constituem um dos processos-chave nas últimas etapas do mecanismo²⁶³. O papel do hidrogênio poderia incluir sua ação indireta sobre mudanças estruturais nas espécies de prata sob a atmosfera reativa, que poderiam conduzir a geração de nano aglomerados de Ag_n^{δ+} ou partículas muito pequenas de prata metálica, que constituiriam sítios de alta reatividade para o processo RCS^{65,260,264}. Neste sentido, a significativa produção de N₂O no sistema 3Ag mostra que efetivamente se poderiam gerar pequenos nano aglomerados metálicos no dito sistema, o que favoreceria a diferença dos processos propostos em presença de sítios ativos pela presença do oxigênio nos processos de dissociação de NO tipicamente envolvidos. Em qualquer caso, os estudos mediante

DRIFTS, conforme Figura 34, apontam pela comparação com os resultados obtidos em ausência de hidrogênio, que também existe um efeito promotor sobre a produção de espécies isocianatos, banda a 2235 cm^{-1} , assim como a possível geração de NH_x , bandas a 2908 e 3001 cm^{-1} , processo que poderia também ser favorecido em presença de sítios ativos de caráter metálico^{56,61,245,260}. Os dados de produção de NO_2 em ausência de hidrogênio mostram, conforme a Figura 30, que o referido intermediário poderia estar envolvido em algum dos passos elementares do processo RCS para $1,5\text{Ag}$ ou $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, sendo mais duvidoso no caso da amostra 3Ag .

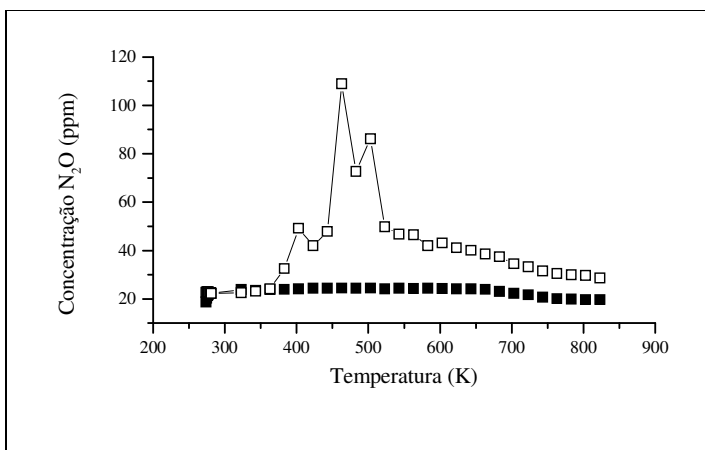


Figura 33. Concentração de N_2O com propeno em ausência (símbolos cheios) e presença de hidrogênio (símbolos vazios) para o catalisador 3Ag .

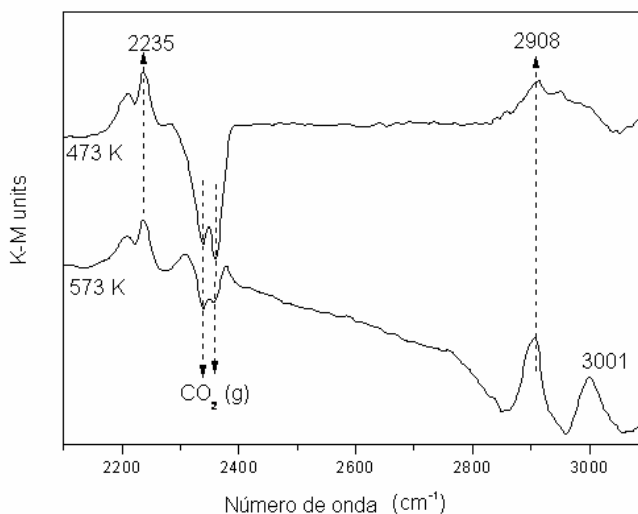


Figura 34. Espectros DRIFTS diferença de 3Ag sob a mistura $\text{NO-O}_2\text{-C}_3\text{H}_6\text{-H}_2$ nas temperaturas indicadas

Com relação à formação de um composto oxigenado, a Figura 35 apresenta espectros de infravermelho FTIR, obtidos na fase gasosa, da mistura da reação com o propeno (A) e dos produtos da reação (B) quando se utiliza o catalisador 3Ag na temperatura de 423 K, em presença do hidrogênio, observando-se, assim, a formação de um composto que absorve na região 1715 cm^{-1} , Figura 35(B), a qual é característica da carbonila de cetonas. Este composto oxigenado formado é consumido em um intervalo de temperatura entre 403-463 K para o catalisador 3Ag e entre 483-523 K para o catalisador 1,5Ag.

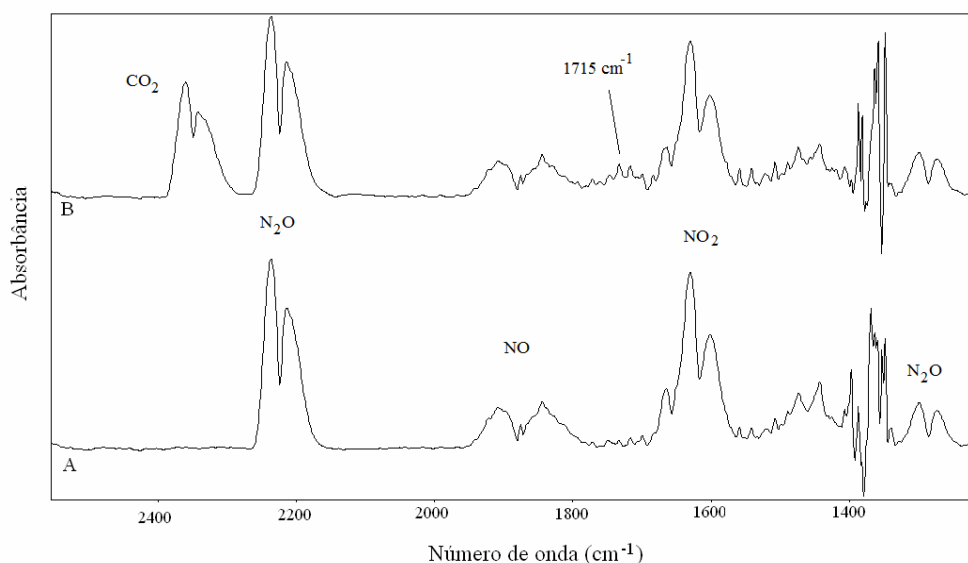


Figura 35. Espectros FTIR dos compostos na fase gasosa da (A) mistura reacional e dos (B) produtos formados na temperatura 423 K quando se utiliza o catalisador com 3Ag sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

O estado de oxidação da prata e a forma na qual está presente no suporte podem mudar conforme a utilização da mistura reacional. A adição de hidrogênio aumenta a atividade e seletividade de redução do NO, seja através da reação com propeno como com etanol.

A RCS de NO_x empregando-se etanol como redutor, conforme a Figura 36, está de acordo com os resultados de outros autores^{52,222} quanto à alta eficiência do processo para os três catalisadores ensaiados, deslocando o início da atividade catalítica para baixas temperaturas (próximo a 400 K). A conversão do NO é total na temperatura próxima a 650 K para os catalisadores com prata e a 500 K para o suporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Observa-se que ocorre produção de NO_2 a baixas temperaturas para os três sistemas estudados e que a atividade catalítica inicia após o consumo deste. Os catalisadores 1,5Ag e 3Ag são ativos e seletivos a temperatura de 650 K, justamente próximos à temperatura que ocorre o consumo do NO_2 .

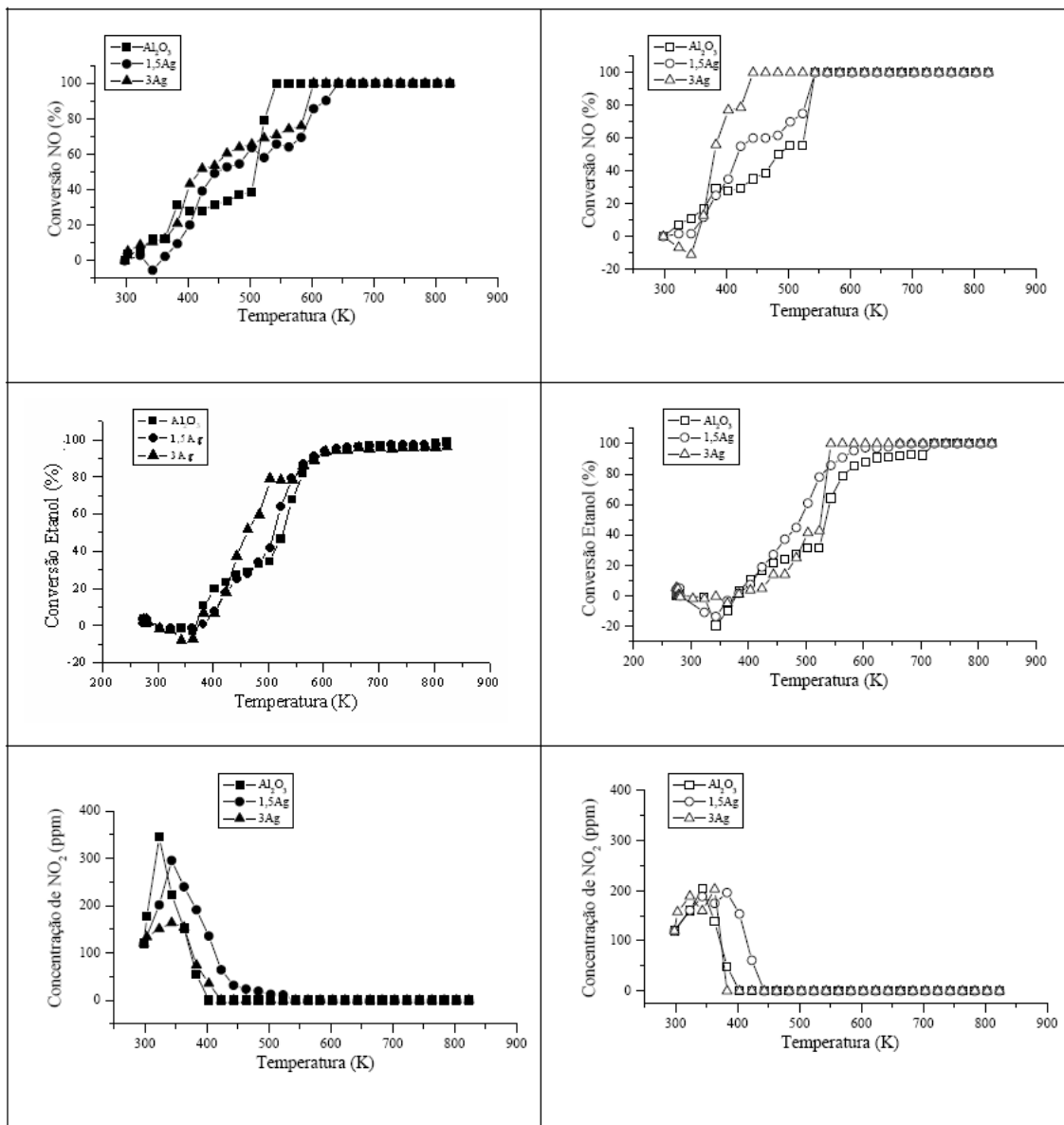


Figura 36. Atividade catalítica para a reação de RCS de NO_x , com etanol em ausência (símbolos cheios) e presença (símbolos vazios) de hidrogênio sobre os catalisadores de prata e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

A presença da prata melhora em grande medida a conversão de NO_x a baixas temperaturas, ainda que apresente menor atividade para a oxidação seletiva em um pequeno intervalo de temperatura. Em qualquer um dos casos, a irregularidade dos perfis

de conversão mostra que os dados de conversão possuem o balanço de diferentes processos ativos.

A Figura 37 apresenta espectros de infravermelho FTIR, obtidos na fase gasosa da mistura de reação com etanol (A) e dos produtos de reação (B) quando se trabalha na temperatura de 543 K com o catalisador 3Ag. A Figura 37(A) ilustra absorções referentes ao etanol nas regiões de 2983, 2900, 1059 e 788 cm^{-1} . Com relação à Figura 37(B), observa-se o aparecimento de um composto intermediário oxigenado com absorção na região de 1745 cm^{-1} , característica da carbonila de aldeídos e outras absorções nas regiões de 2809, 2735 e 2706 cm^{-1} correspondentes ao estiramento CH. Este fato também é observado para o catalisador 1,5Ag e o suporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Desta forma, a análise por FTIR dos gases na saída do reator evidencia que se produz inicialmente um processo de redução parcial do etanol que dá lugar à formação de acetaldeído, sendo o primeiro caminho identificado como participante da reação de redução catalítica seletiva do NO_x .

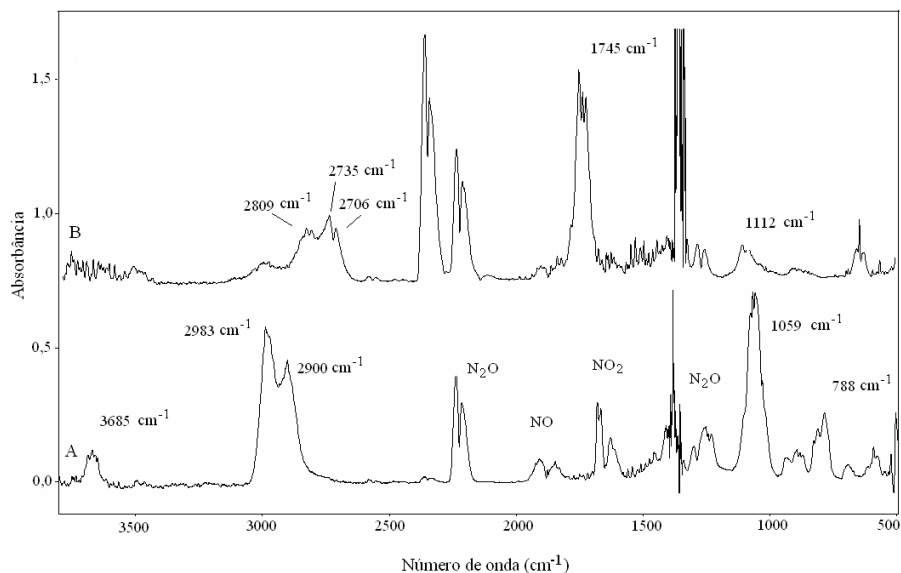


Figura 37. Espectros FTIR dos compostos na fase gasosa da (A) mistura reacional e dos (B) produtos formados na temperatura 543 K quando se utiliza o catalisador com 3,0Ag sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

De uma maneira geral, o acetaldeído apresenta uma maior atividade para a RCS de NO_x até que o próprio etanol, mesmo que durante um certo intervalo de temperatura intermediária, possa-se atribuir considerável importância a ambos os redutores, considerando também as diferenças relativas entre suas respectivas pressões parciais durante o transcurso da reação, que poderia apresentar as irregularidades observadas nos

perfis de conversão. Não foi encontrada por FTIR nenhuma evidência de outro composto contendo nitrogênio durante a reação.

A formação do acetaldeído pode ser acompanhada, conforme apresenta a Figura 38, através dos espectros de infravermelho FTIR, obtidos na fase gasosa da mistura de reação com etanol a temperatura de 300 K, e do produto a temperaturas de 343, 423 e 563 K quando se utiliza o catalisador 3Ag. Observa-se que a formação do acetaldeído inicia a 343 K. A intensidade do pico aumenta gradualmente apresentando um máximo na temperatura de 423 K, e então decresce com o aumento da temperatura e, a 563 K, é completamente oxidado (Figura 38). Isto foi observado para todos os catalisadores deste estudo, incluindo os bimetálicos e os de platina, quando se utiliza como redutor o etanol com ou sem a adição de hidrogênio.

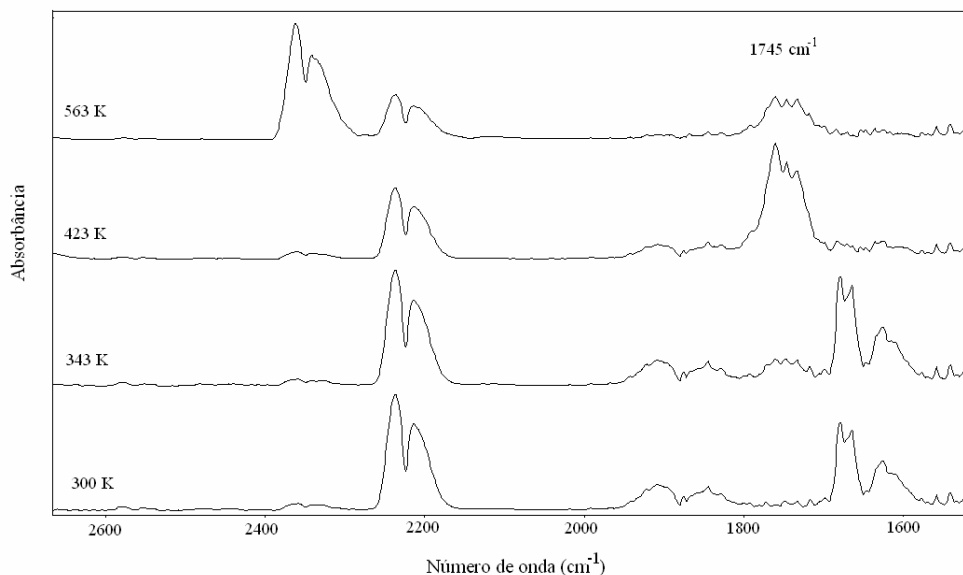


Figura 38. Espectros FTIR dos compostos na fase gasosa da mistura reacional (300 K) e da formação do acetaldeído a diferentes temperaturas (300, 343, 423 e 563 K), quando se utiliza o catalisador com 3Ag sobre γ -Al₂O₃.

Por sua vez, observa-se um apreciável efeito promotor da presença do hidrogênio na mistura reativa também quando se usa etanol como redutor, conforme pode ser visto na Figura 36. O efeito da adição do hidrogênio com a reação com etanol para a RCS do NO_x do catalisador 3Ag favorece o deslocamento do início da atividade catalítica e da conversão total para temperaturas mais baixas quando comparado com o catalisador com 1,5Ag e a γ -Al₂O₃. Observa-se que a oxidação do etanol ocorre após a conversão total do NO.

Com relação à análise dos produtos de reação, um dos principais efeitos do hidrogênio, neste caso, deve estar relacionado com a promoção da oxidação parcial do etanol a acetaldeído, de acordo com os dados recentes de outros autores^{59,63}. Durante a reação de redução do NO_x pelo etanol com a adição de hidrogênio, o acetaldeído também foi produzido significativamente, alcançando um máximo nas temperaturas de 543, 503 e 443 K para Al₂O₃, 1,5Ag e 3Ag, respectivamente. Estudos realizados por Zhang⁶³ mostram que a presença de hidrogênio promove a formação de moléculas contendo oxigênio (tais como CH₃CHO) e moléculas contendo nitrogênio (tais como CH₃NO₂) durante a RCS do NO_x, pelo etanol a temperaturas baixas. Embora, neste estudo, não se tenha analisado a presença de espécies superficiais enólicas (RCH=CH-O⁻), é importante salientar que se encontram referências da formação destas espécies na reação com etanol na presença de hidrogênio²⁵⁰⁻²⁵¹. A formação de espécies enólicas superficiais pode ser atribuída à isomerização do acetaldeído entre a fase gasosa e a superfície do catalisador. Espécies enólicas são citadas como possuindo alta eficiência para a redução do NO_x por etanol com catalisadores de Ag/Al₂O₃.

A adição de hidrogênio promove a eficiência da RCS do NO_x, dessa forma, reduzindo a emissão de acetaldeído com temperaturas, em média (50 K), mais baixas para a reação com o etanol sem a adição de hidrogênio, como encontradas neste estudo. O efeito da adição de hidrogênio em aumentar a atividade para a RCS do NO_x também pode ser atribuído à formação de nano aglomerados Ag_n^{δ+} devido à redução dos íons Ag⁺ dispersos na superfície da γ-Al₂O₃⁶⁵, como na reação com propeno. Estes nano aglomerados promovem a redução catalítica saletiva do NO_x através da ativação dos hidrocarbonetos redutores²⁶⁵ em sítios ativos oxidados próximos.

De acordo com a Figura 36, observa-se que ocorre a formação de NO₂ somente no intervalo anterior ou muito próximo à temperatura de início da formação do acetaldeído. De acordo com dados de literatura²⁴⁹⁻²⁵¹, a alta reatividade entre espécies enólicas e o NO₃⁻ é citada como eficiente para a redução do NO_x quando se utiliza etanol como redutor. Observa-se que a produção de NO₂ é menor a baixas temperaturas, pois o hidrogênio inibe a formação de nitratos na superfície da γ-Al₂O₃ e a quantidade de NO₂ é imediatamente convertida pelo acetaldeído. O catalisador 3Ag recobre melhor a superfície da γ-Al₂O₃ impedindo a adsorção de nitratos e posterior formação de NO₂. Verifica-se que, ao atingir a conversão máxima para a RCS do NO_x com o catalisador monometálico 3Ag, o redutor ainda estava presente, garantindo desta forma a presença de espécies redutoras.

4.1.3.2.1.2 Catalisadores bimetálicos de prata com cobalto, cobre e manganês

Os resultados obtidos com os catalisadores monometálicos (1,5Ag e 3Ag) mostraram atividade e seletividade para RCS do NO_x quando se utiliza propeno e etanol como agentes redutores. A adição de hidrogênio causou um deslocamento na atividade/seletividade para temperaturas mais baixas, sendo mais acentuado para as reações com etanol. Levando em consideração que, além da prata, um número muito grande de catalisadores consistindo de metais de transição têm sido estudados para a RCS de NO_x provenientes veículos automotivos, entre os quais, o cobre, cobalto e manganês, procurou-se investigar o efeito destes promotores nos catalisadores monometálicos 1,5Ag e 3Ag através da síntese dos catalisadores bimetálicos com cobalto (1,5Ag_Co e 3Ag_Co), cobre (1,5Ag_Cu, 3Ag_Cu) e manganês (1,5Ag_Mn e 3Ag_Mn). Estes catalisadores foram submetidos aos mesmos redutores e condições de reações descritas no subitem 3.5.1.

4.1.3.2.1.3 Catalisadores bimetálicos 1,5% Em Prata (Cu/Co/Mn)

A Figura 39 apresenta a conversão de NO, HC e a concentração de NO_2 em função da temperatura para os catalisadores com 1,5Ag, 1,5Ag_Co, 1,5Ag_Cu e 1,5Ag_Mn suportados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ para a reação com propeno sem e com adição de hidrogênio.

Observa-se que os promotores diminuem a temperatura de início da atividade catalítica com relação à redução do NO e à oxidação do propeno se comparadas com o monocatalisador (1,5Ag). A oxidação do propeno sem a adição de hidrogênio começa antes do início da atividade catalítica de redução do NO com o catalisador 1,5Ag_Mn, mas a temperatura de conversão máxima dos dois é a mesma. No intervalo de temperatura 600 a 700 K é alcançada a máxima conversão quando se utiliza os catalisadores bimetálicos (70% com o 1,5Ag_Mn e 60% com o 1,5Ag_Co), porém para temperaturas mais elevadas esta conversão tende a diminuir. Conforme pode ser observado na Figura 39, nestas temperaturas, os catalisadores 1,5Ag_Co e 1,5Ag_Mn praticamente dobram a concentração de NO_2 . Observa-se que, ao se utilizar os catalisadores bimetálicos 1,5Ag_Mn e 1,5Ag_Co, a temperatura de início da atividade catalítica coincide com a formação de NO_2 e o máximo de conversão do NO é alcançado na mesma temperatura em que ocorre a conversão do NO_2 produzido. O NO_2 parece estar sendo formado devido à oxidação de parte do NO a NO_2 e está desempenhando um papel diferente do que o

apresentado para o catalisador monometálico. Este fenômeno não é observado para o catalisador 1,5Ag₂Cu, que se apresenta ativo e seletivo em temperaturas acima de 750 K.

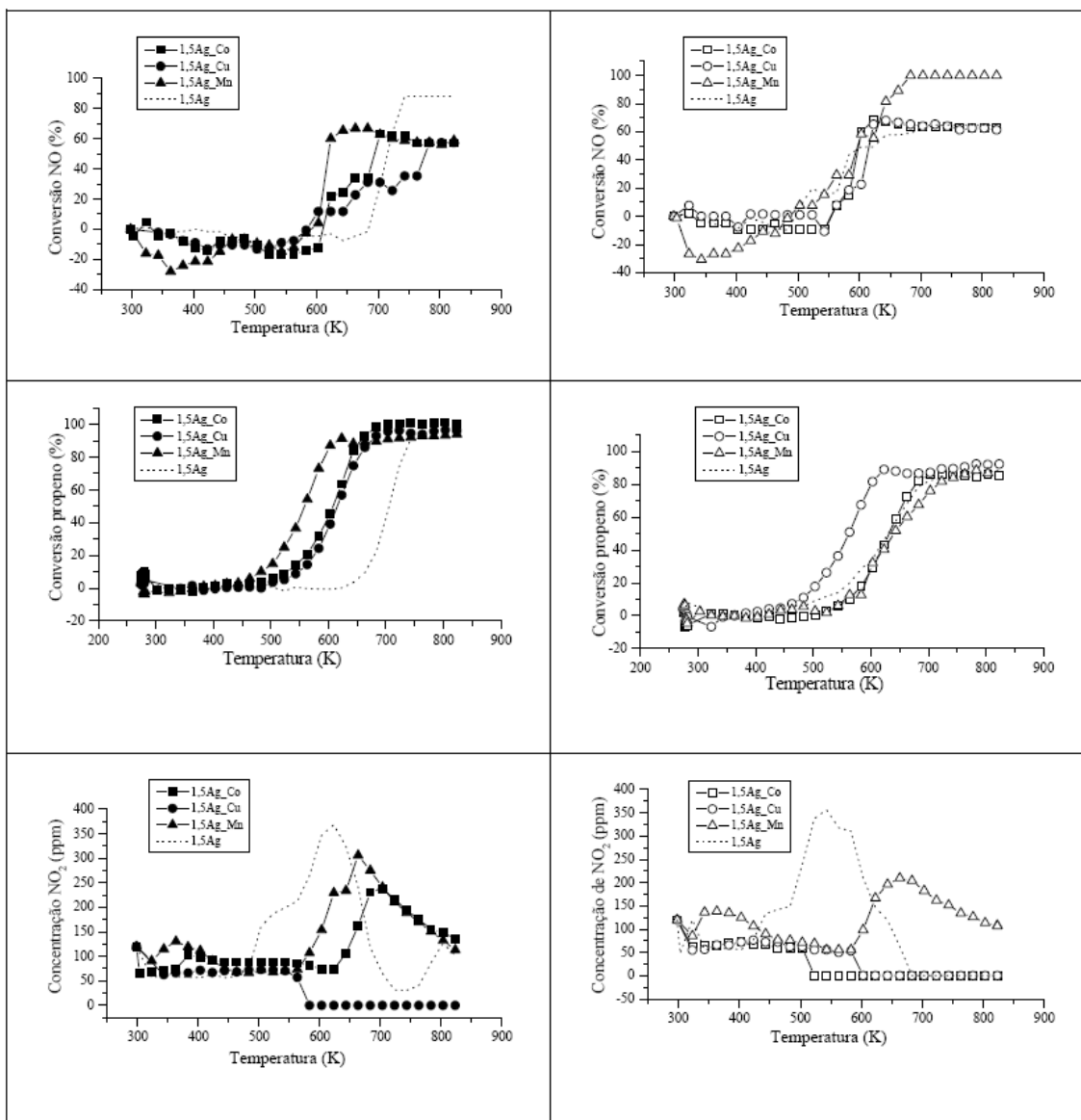


Figura 39. Atividade catalítica para a reação de RCS de NO_x com propeno em ausência (símbolos cheios) e presença (símbolos vazios) de hidrogênio sobre os catalisadores bimetalícos com 1,5% de prata sobre γ -Al₂O₃.

A adição de hidrogênio desloca o início da atividade de redução catalítica seletiva do NO na direção de temperaturas mais baixas (600 para 550 K) com a utilização dos catalisadores bimetalícos, porém se iguala ao catalisador monometálico. O principal efeito do hidrogênio está relacionado com o aumento da conversão da redução do NO para o catalisador 1,5Ag₂Mn. Observa-se que, no intervalo de temperatura entre 600 e 700 K,

ocorre um máximo na formação de NO_2 , provavelmente devido a dessorção de nitratos e nitritos presentes na superfície destes catalisadores, enquanto a produção de NO_2 , que ocorre a baixas temperaturas, pode estar associada a processos de oxidação parcial do NO . Detecta-se também que o propeno continua presente no meio reacional até o final da reação com a utilização do catalisador 1,5Ag_Mn, contribuindo com a presença de espécies ativas sobre a superfície do catalisador que propiciam a RCS de NO_x . Os catalisadores bimetálicos 1,5Ag_Cu e 1,5Ag_Co na temperatura de 600 K apresentam-se mais seletivos à reação do propeno sem hidrogênio.

De uma forma geral, observa-se que a adição dos promotores desloca a janela de conversão do NO para temperaturas mais baixas, sem a adição de hidrogênio, quando comparados com o catalisador monometálico 1,5Ag. Demonstrando assim potencial aplicação destes catalisadores em motores de carga extratificada, que operam em temperaturas mais baixas e também quando o motor opera em condições de partida a frio.

A Figura 40 apresenta os espectros de infravermelho FTIR, obtidos na fase gasosa da mistura de reação com propeno (A) e dos produtos sem (B) a adição de hidrogênio na temperatura de 583 K quando se utiliza o catalisador bimetálico 1,5Ag_Cu.

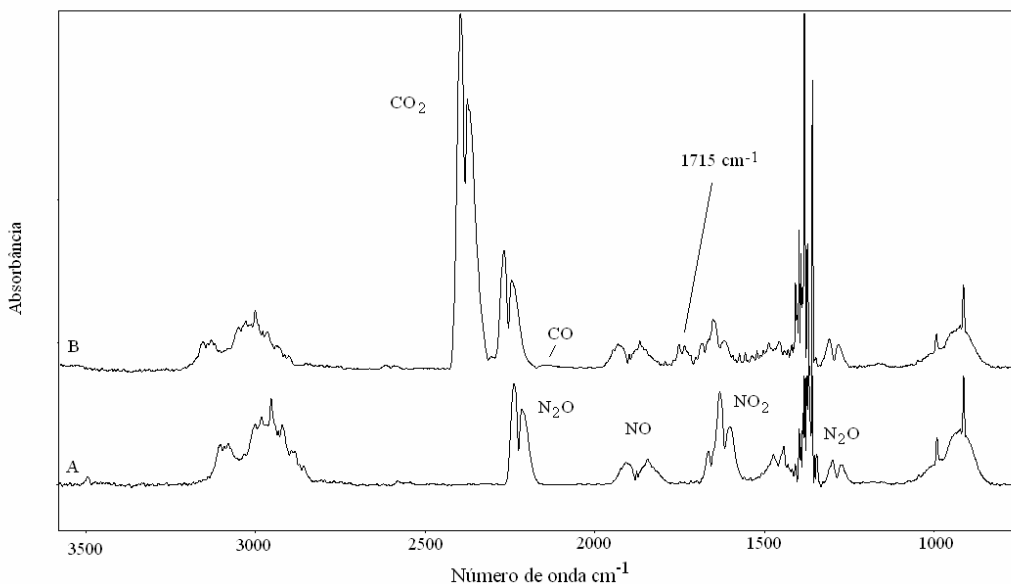


Figura 40. Espectros de infravermelho FTIR dos compostos na fase gasosa da (A) mistura reacional e dos produtos formados (B) sem a adição de hidrogênio para a reação com propeno quando se utiliza o catalisador 1,5Ag_Cu sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ na temperatura de 583 K.

Observa-se que sem a adição de hidrogênio, Figura 40(B), este bimetálico apresenta a formação de um composto intermediário oxigenado que absorve na região de 1715 cm^{-1} , característico e presente nas reações do propeno com adição de hidrogênio. Este fato pode estar associado a um excesso de cobre²⁶⁶⁻²⁶⁹, o que poderia também contribuir na formação de um composto oxigenado de pequena intensidade, quando se realiza a reação com propeno sem a adição de hidrogênio. Este efeito não é observado com os demais catalisadores bimetálicos nestas concentrações.

Com relação aos demais espectros de infravermelho de FTIR, os catalisadores bimetálicos apresentam as absorções características do sistema reativo contendo o redutor e os óxidos de nitrogênio, com e sem a adição de hidrogênio, e absorções correspondentes a idênticos produtos obtidos na fase gasosa que os apresentados pelo catalisador monometálico (1,5Ag).

A Figura 41 apresenta a conversão de NO, etanol e concentração de NO₂ em função da temperatura quando se utilizam os catalisadores com 1,5Ag, 1,5Ag_Co, 1,5Ag_Cu e 1,5Ag_Mn, suportados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, para a reação com etanol com e sem hidrogênio.

A utilização dos promotores na reação com etanol sem adição de hidrogênio não apresenta modificações significativas nas temperaturas do início da atividade catalítica da RCS do NO com relação ao monometálico 1,5Ag. O catalisador bimetálico 1,5Ag_Co apresenta um perfil semelhante ao monometálico para a RCS do NO até a completa conversão de NO. Os outros dois catalisadores bimetálicos apresentam atividade/seletividade menores a temperaturas superiores a 600 K. A formação de NO₂ quando da utilização dos catalisadores bimetálicos e do monometálico 1,5Ag ocorre a baixas temperaturas, mas são totalmente consumidos a 400 K, coincidindo com a temperatura em que tem início à atividade catalítica da RCS do NO.

O maior efeito da adição de hidrogênio na mistura reacional quando se utiliza etanol como redutor é apresentado pelo catalisador bimetálico 1,5Ag_Mn, que mostra maior atividade/seletividade para RCS do NO que o catalisador monometálico e os outros dois bimetálicos. Conforme o discutido no subitem 4.1.3.2.1.1, as reações em que se utilizam etanol como redutor formam o acetaldeído e a presença deste composto oxigenado e sua reatividade com a superfície do catalisador, juntamente com a presença de prováveis espécies enólicas, são altamente eficientes na RCS do NO_x e intensificadas ainda mais com a adição de hidrogênio. O acetaldeído é formado e consumido no intervalo de 343 a 583 K. A temperatura na qual ocorre a oxidação do acetaldeído é de 503 K, 583 K e 483 K quando

se utilizam os catalisadores bimetálicos 1,5Ag_Cu, 1,5Ag_Co e 1,5Ag_Mn. Observe-se que as conversões máximas na RCS do NO ocorrem logo após a última temperatura. De acordo com a Figura 41, a oxidação do etanol na presença de hidrogênio sofre pequenas alterações apenas no intervalo de temperatura que corresponde à formação e consumo do acetaldeído. A produção de NO₂ a altas temperaturas obtida pelo catalisador bimetálico 1,5Ag_Co pode estar associada à dessorção de nitritos e nitratos na superfície do catalisador e também a processos de oxidação parcial do NO, este último fato pode estar ocorrendo com o 1,5Ag_Cu.

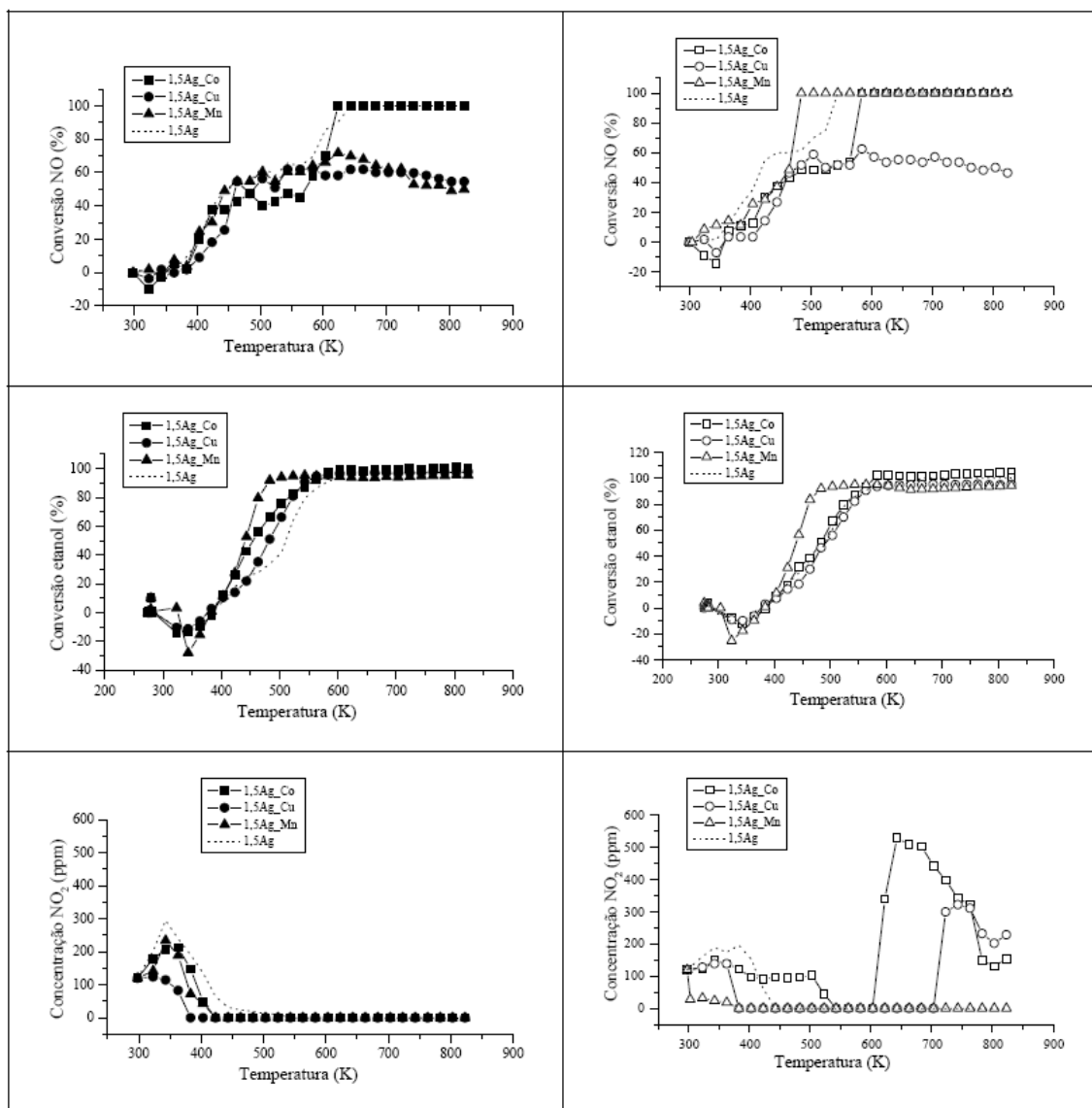


Figura 41. Atividade catalítica para a reação de RCS de NO_x, com etanol em ausência (símbolos cheios) e presença (símbolos vazios) de hidrogênio para os catalisadores bimetálicos com 1,5% de prata sobre γ -Al₂O₃.

A Figura 42 apresenta os espectros de infravermelho FTIR, obtidos na fase gasosa da mistura de reação com etanol (A) e dos produtos (B) com o catalisador 1,5Ag_Cu sobre γ -Al₂O₃ na temperatura de 483 K. Semelhantemente às demais reações com etanol, ocorrem as absorções características ao etanol e o produto oxigenado (acetaldeído) referente à oxidação parcial do etanol que absorve na região a 1745 cm⁻¹. Também estão presentes as absorções referentes ao CO, CO₂ e cianetos. Com relação aos demais espectros de infravermelho de FTIR nas reações com etanol com e sem a adição de hidrogênio, os catalisadores bimetálicos apresentam as absorções características do sistema reativo, contendo o redutor e os óxidos de nitrogênio, e absorções correspondentes a idênticos produtos obtidos na fase gasosa que os apresentados pelos catalisadores monometálicos (1,5Ag e 3Ag).

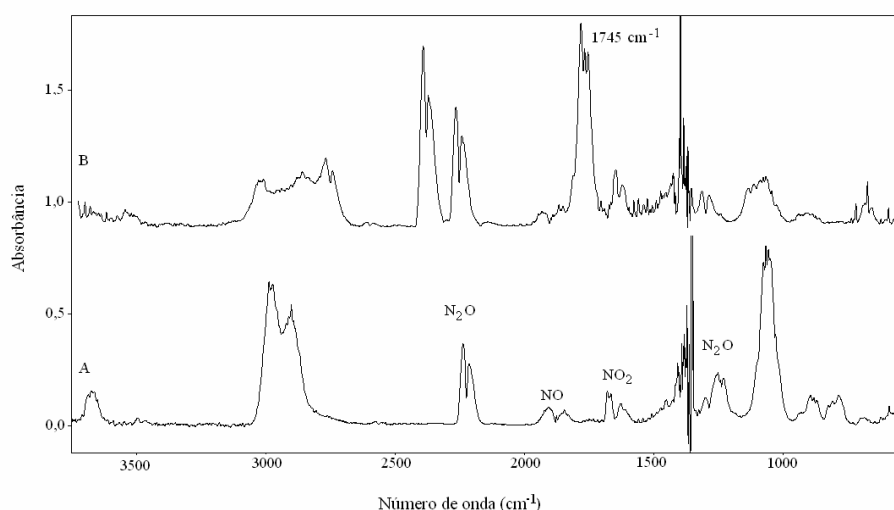


Figura 42. Espectros de infravermelho FTIR dos compostos na fase gasosa da (A) mistura reacional e dos produtos formados (B) sem a adição de hidrogênio para a reação com etanol quando se utiliza o catalisador 1,5Ag_Cu sobre γ -Al₂O₃ na temperatura de 483 K.

4.1.3.2.1.4 Catalisadores bimetálicos com 3,0% prata (Cu/Co/Mn)

A Figura 43 evidencia a conversão de NO, HC e a concentração de NO₂ em função da temperatura quando se utilizam os catalisadores com 3Ag, 3Ag_Co, 3Ag_Cu e 3Ag_Mn suportados sobre γ -Al₂O₃, na reação com propeno sem e com adição de hidrogênio.

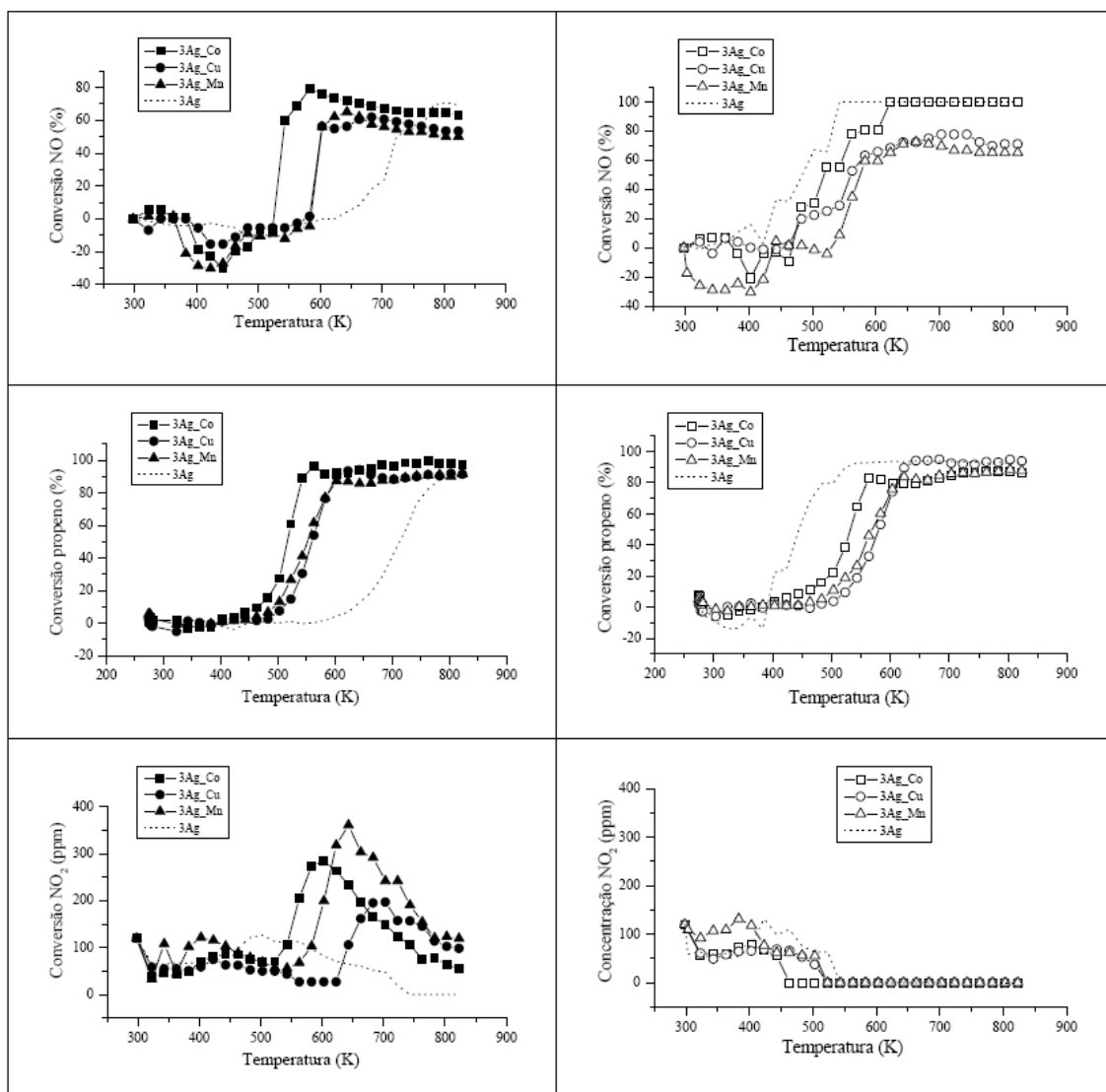


Figura 43. Atividade catalítica para a reação de RCS de NO_x , com propeno em ausência (símbolos cheios) e presença (símbolos vazios) de hidrogênio sobre os catalisadores bimetálicos com 3,0% de prata sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Observa-se que na reação com propeno, sem a adição de hidrogênio, o efeito dos promotores causa um deslocamento nas temperaturas para valores mais baixos na conversão catalítica da redução do NO que o encontrado para os monocatalisadores 3Ag e 1,5Ag. Considerando ainda a mesma reação, dos catalisadores bimetálicos deste estudo o que apresenta maior conversão (80%) na RCS do NO é o bimetálico 3Ag_Co, porém em um pequeno intervalo de temperatura, decaindo em temperaturas mais altas. A maior conversão do NO com este catalisador coincide com o máximo de produção de NO_2 , cuja concentração também decai com o aumento da temperatura. Este fenômeno também é observado nos outros dois catalisadores bimetálicos.

A adição de hidrogênio na mistura reacional provoca um leve deslocamento do início da atividade a um intervalo menor de temperatura que o observado na reação somente com o propeno, porém o efeito maior do hidrogênio continua sendo para o monocatalisador 3Ag. O hidrogênio também favorece a conversão do NO quando se utiliza o catalisador 3Ag_Co, mas em temperaturas mais elevadas. O monocatalisador 3Ag mantém as menores temperaturas na conversão catalítica da redução do NO. Todos os bimetálicos com 3% de prata são ativos e seletivos para a RCS do NO no intervalo de temperatura (600-800 K). O início da oxidação do propeno utilizando-se os catalisadores bimetálicos ocorre a temperaturas mais elevadas quando comparado com o monocatalisador 3Ag. A produção de NO₂ diminuiu com a adição de hidrogênio, observando-se uma pequena produção de NO₂ com a utilização do catalisador 3Ag_Mn a baixas temperaturas, causada pela provável reação de oxidação parcial do NO.

Os espectros de infravermelho de FTIR dos catalisadores bimetálicos, nas reações em que se utiliza propeno com e sem a adição de hidrogênio, apresentam as absorções características do sistema reativo contendo o redutor e os óxidos de nitrogênio, e absorções correspondentes a idênticos produtos obtidos na fase gasosa que os apresentados pelos catalisadores monometálicos.

A Figura 44 apresenta a conversão de NO, HC e a concentração de NO₂ em função da temperatura com a utilização dos catalisadores com 3Ag, 3Ag_Co, 3Ag_Cu e 3Ag_Mn suportados sobre γ -Al₂O₃, na reação com etanol sem e com adição de hidrogênio.

Os catalisadores bimetálicos, quando submetidos à reação de RCS do NO na presença de etanol sem a adição de hidrogênio, sofrem uma diminuição da atividade catalítica se comparados com o catalisador monometálico e os bimetálicos com menor quantidade em prata. Destaca-se que ocorre um aumento na produção de NO₂ a baixas temperaturas, cujo consumo coincide com o início da atividade catalítica da RCS do NO e oxidação do propeno. A maior atividade e seletividade na RCS do NO encontrada com os catalisadores bimetálicos com 3% em prata ocorre no intervalo de temperatura de 500-600 K.

A adição de hidrogênio provoca um aumento na atividade e seletividade de todos os bimetálicos, de acordo com a Figura 44, que atingem conversões máximas a temperaturas distintas seguindo a seguinte ordem: 3Ag_Mn (450 K), 3Ag_Co (550 K) e o 3Ag_Cu (650 K).

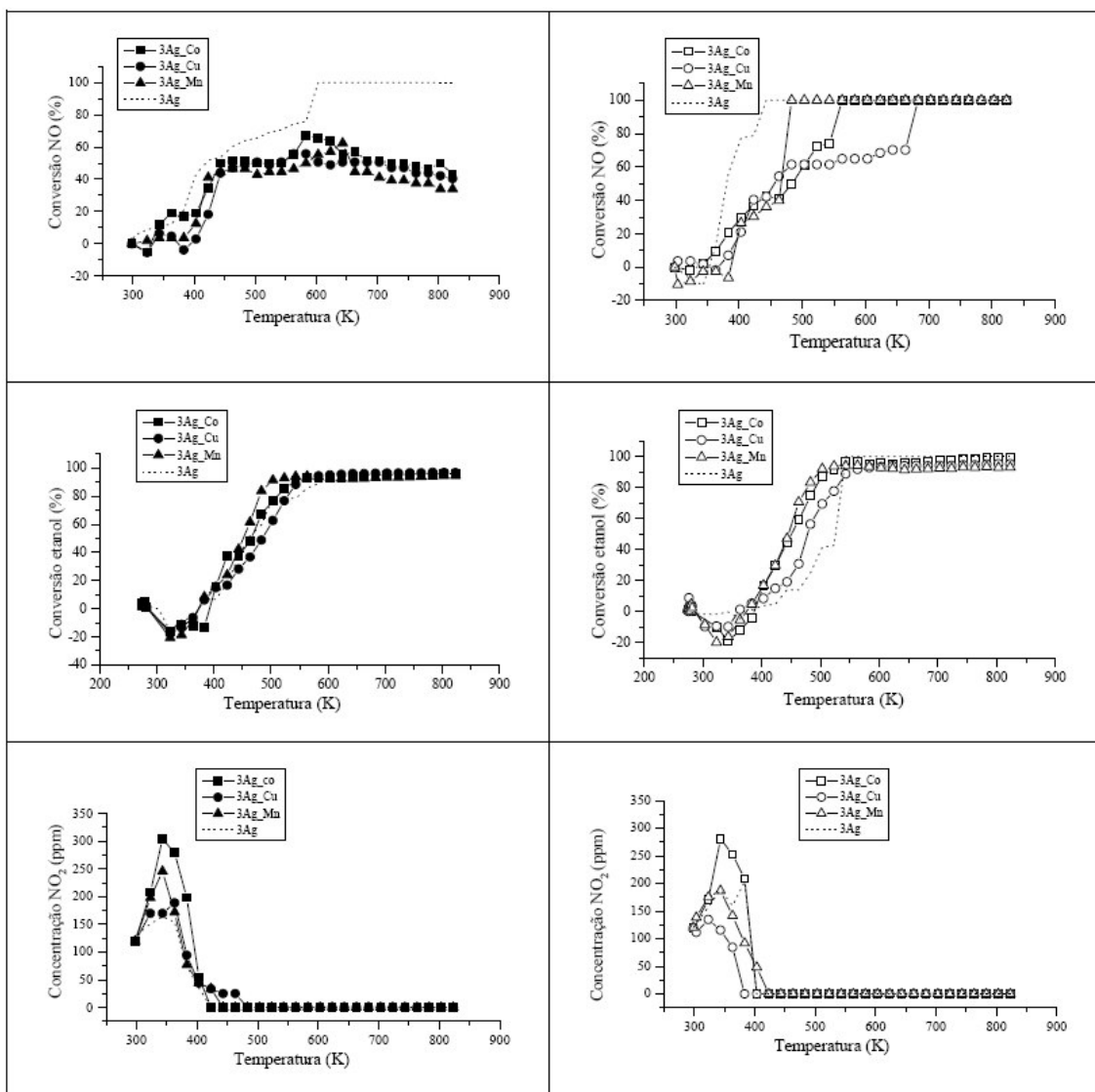


Figura 44. Atividade catalítica para a reação de RCS de NO_x, com etanol em ausência (símbolos cheios) e presença (símbolos vazios) de hidrogênio sobre os catalisadores bimetálicos com 3,0% de prata.

4.1.3.2.1.5 Catalisadores de platina

Os catalisadores de platina utilizados estão nas concentrações de 0,05 e 0,50% em platina (0,05Pt e 0,5Pt) sobre γ -Al₂O₃. A Figura 45 apresenta a conversão de NO, HC e a concentração de NO₂ em função da temperatura quando se utilizam os catalisadores com 0,05Pt e 0,5Pt suportados sobre γ -Al₂O₃, na reação com propeno sem e com adição de hidrogênio. Na reação com propeno, a atividade catalítica da redução do NO tem início na temperatura de 500 K, quando se utiliza o catalisador 0,5Pt, e 600 K com a utilização do 0,05Pt. Estas temperaturas coincidem com o início da conversão do propeno. O máximo de

conversão do NO obtido com a utilização do catalisador 0,5Pt é de 80% na temperatura de 550 K; enquanto para o catalisador 0,05Pt é de 40% e ocorre na temperatura de 650 K. O máximo de conversão do NO ocorre na mesma temperatura em que a máxima conversão de propeno tem início, isto é, quando o propeno está presente e ativo sobre a superfície do catalisador. Este fato está de acordo com os resultados obtidos por Burch²⁷⁰.

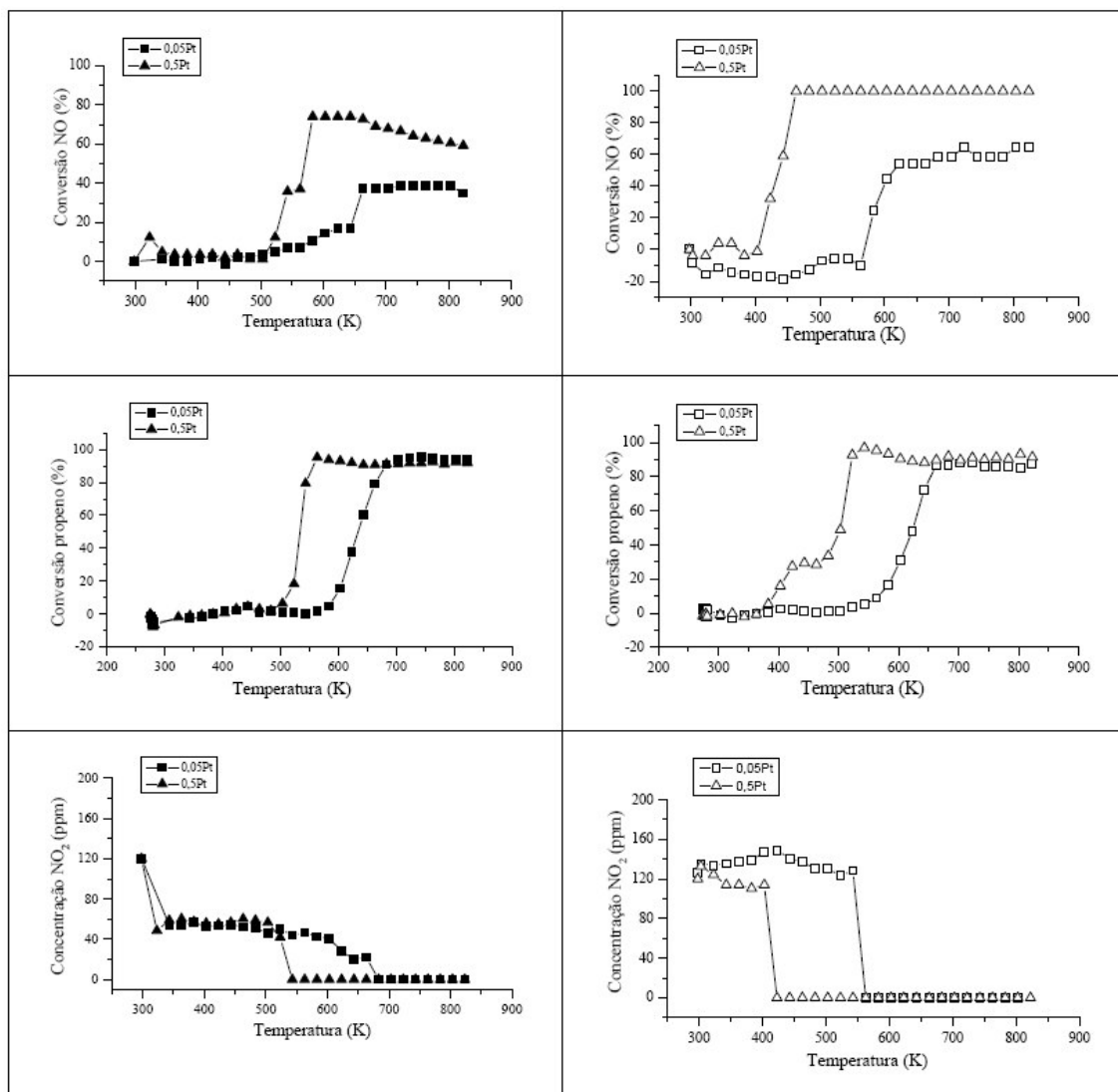


Figura 45. Atividade catalítica para a reação de RCS de NO_x, com propeno em ausência (símbolos cheios) e presença (símbolos vazios) de hidrogênio sobre os catalisadores de platina suportados em γ -Al₂O₃.

Em altas temperaturas, ocorre um decréscimo da atividade em ambos os catalisadores, isto pode ser explicado em termos de espécies reagente que recobrem o leito catalítico diminuindo à medida que a temperatura aumenta²⁷⁰. Estudos sobre o mecanismo de reação²⁷¹ com propeno como redutor em excesso de oxigênio sugerem que a superfície

da platina é predominantemente recoberta por espécies derivadas do propeno, enquanto o recobrimento do oxigênio é negligenciável. A oxidação do NO a NO₂ não é observada na presença de propeno. A conversão do NO ocorre pela dissociação do NO adsorvido nas vacâncias dos sítios da platina, seguido pela combinação do N adsorvido e NO formando N₂ ou N₂O. A reação ocorre na superfície da platina²⁷⁰.

Conforme a Figura 45, não ocorre produção de NO₂, uma vez que este é formado somente após a conversão total do propeno²⁷⁰ e este continua presente durante todo o intervalo de temperatura estudado. Os mecanismos propostos para a RCS do NO com os catalisadores de platina poderiam ser os seguintes: (a) oxidação do NO para NO₂, o qual reage com o hidrocarboneto, (b) formação de um intermediário parcialmente oxidado, (c) formação de espécies de isocianatos (-NCO) e (d) redução da superfície do metal seguida da dissociação do NO sobre o metal, provavelmente com a dissociação do NO auxiliada por outras espécies adsorvidas²⁷².

O acentuado efeito da adição do hidrogênio na reação de redução catalítica seletiva do NO_x parece ser uma propriedade especial dos sistemas compostos por catalisadores de prata suportados em γ -Al₂O₃. Porém, outros metais como Co e Pt suportados em γ -Al₂O₃, também, mostraram este efeito da adição do hidrogênio na redução catalítica seletiva do NO_x^{64,243}.

Quando o hidrogênio é adicionado à mistura reacional, observa-se que as temperaturas de conversão do NO são deslocadas na direção de valores mais baixos, o que torna estes catalisadores promissores na utilização em reações de redução catalítica seletiva do NO_x sobre condições de operação de partida a frio em motores a gasolina²⁷³⁻²⁷⁴. O catalisador 0,5Pt atinge a conversão total na redução do NO a temperatura de 450 K, enquanto a máxima conversão do 0,05Pt é cerca de 60% a 700 K. Verifica-se que o propeno não é completamente oxidado mesmo a altas temperaturas, o que pode estar contribuindo juntamente com o H₂ para manter a atividade catalítica. Não ocorreu produção de NO₂ quando se utilizou os catalisadores de platina deste estudo.

A Figura 46 apresenta os espectros de infravermelho FTIR, obtidos na fase gasosa da mistura de reação com propeno (A) e dos produtos sem (B) e com (C) a adição de hidrogênio quando se utiliza o catalisador 0,5Pt na temperatura de 543 K. Observa-se, na Figura 46(B) o aparecimento de absorções nas regiões de 1370, 1360, 3730 e 3619 cm⁻¹. Semelhantemente aos catalisadores com prata ocorre também a formação de CO₂ e CO. No

entanto, quando se adiciona hidrogênio, Figura 46(C), observa-se que não ocorre absorção na região por volta de 1500-1300 cm^{-1} , como ilustra a Figura 46(B).

De acordo com os resultados obtidos, obtém-se a seguinte ordem decrescente para a RCS do NO para os catalisadores estudados para a reação com propeno:

(A) sem a adição de hidrogênio: 1,5Ag > 3Ag_Mn; 0,5Pt > 1,5Ag_Mn > 3Ag > 3Ag_Mn; 1,5Ag_Co > 1,5Ag_Cu; 3Ag_Cu > 0,05Pt.

(B) com a adição de hidrogênio: 3Ag > 1,5Ag_Co; 3Ag_Co; 0,5Pt; 1,5Ag > 3Ag_Cu > 1,5Ag_Mn; 1,5Ag_Cu > 1,5Ag > 3Ag_Mn > 0,05Pt

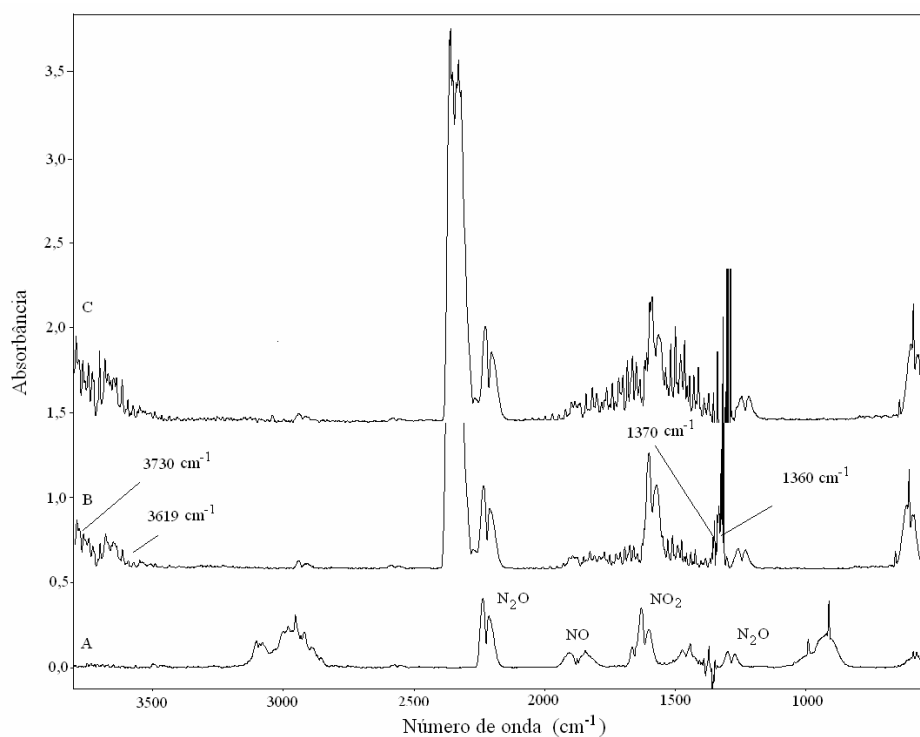


Figura 46. Espectros de infravermelho FTIR, obtidos na fase gasosa da mistura de reação com propeno (A) e dos produtos sem (B) e com (C) a adição de hidrogênio quando se utiliza o catalisador 0,5Pt na temperatura de 543 K.

A Figura 47 apresenta a conversão de NO, HC e a concentração de NO_2 em função da temperatura quando se utilizam os catalisadores com 0,05Pt e 0,5Pt suportados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, na reação com etanol sem e com adição de hidrogênio.

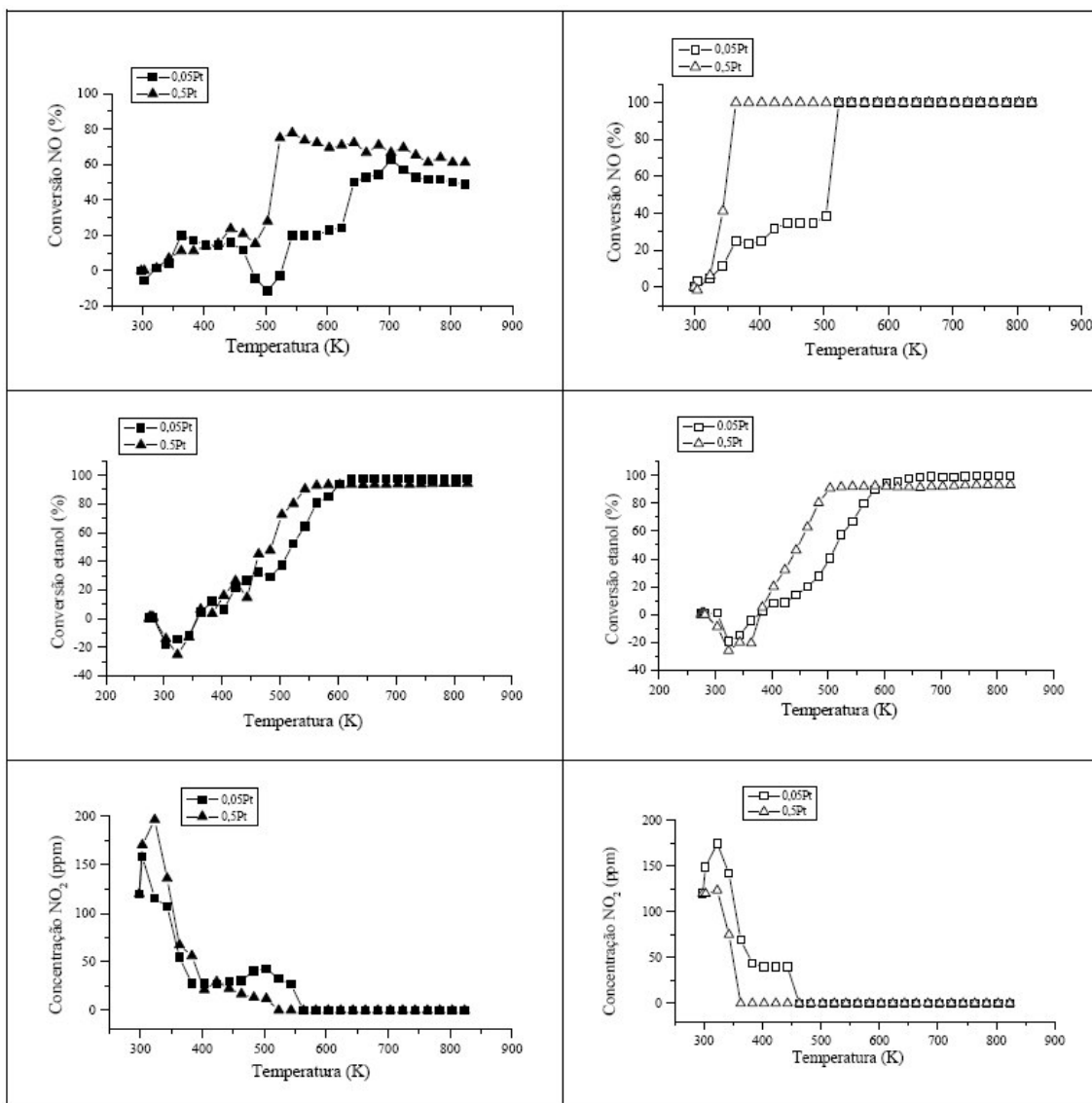


Figura 47. Atividade catalítica para a reação de RCS de NO_x , com etanol em ausência (símbolos cheios) e presença (símbolos vazios) de hidrogênio sobre os catalisadores de platina sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

O início da atividade catalítica da redução de NO sofre um deslocamento para temperaturas muito baixas (350 K) com a utilização dos dois catalisadores de platina na reação com etanol sem a adição de hidrogênio. A máxima conversão na redução do NO do catalisador 0,5Pt é aproximadamente 80% que ocorre na temperatura de 500 K. Após esta temperatura, a atividade diminui. O catalisador 0,05Pt atinge cerca de 60% de conversão na redução do NO à temperatura próxima a 700 K. Esta atividade também diminui a temperaturas mais altas.

Quando hidrogênio é adicionado à mistura reacional, a atividade catalítica na redução do NO tem início às temperaturas de 300 K e 350 K com os catalisadores 0,5Pt e 0,05Pt, respectivamente. Enquanto a conversão total do NO ocorre a 350 K e 500 K na mesma ordem.

A máxima conversão do etanol obtida com o catalisador 0,5Pt é de 95% na temperatura próxima a 500 K. O catalisador 0,05Pt praticamente oxida todo o etanol na temperatura de 600 K. Adicionando-se hidrogênio à mistura reacional observa-se que a máxima oxidação do etanol é de 90% para o catalisador 0,5Pt e ocorre na temperatura de 450 K, enquanto para o catalisador 0,05Pt a conversão é praticamente total a 650 K.

Na reação com etanol, ocorre um máximo na produção de NO₂ para temperaturas entre 300 e 400 K, mas é totalmente convertido à temperatura de 400 K com a utilização do catalisador 0,5Pt e a 550 K quando se utiliza o catalisador 0,05Pt.

A adição de hidrogênio favorece a conversão total do NO₂ a baixas temperaturas com o catalisador 0,5Pt. Com o catalisador 0,05Pt ocorre um máximo de produção de NO₂ na temperatura próxima a 350 K, sendo praticamente consumido a 450 K.

De acordo com os resultados obtidos, obtém-se a seguinte ordem decrescente na RCS do NO, com os catalisadores estudados na reação com etanol:

(A) sem a adição de hidrogênio

3Ag > 1,5Ag_Co > 1,5Ag > 0,5Pt; 3Ag_Co; 1,5Ag_Mn > 0,05Pt > 1,5Ag_Cu > 3Ag_Cu > 3Ag_Mn

(B) com a adição de hidrogênio

0,5Pt > 3Ag > 1,5Ag_Mn; 3Ag_Mn > 0,05Pt > 1,5Ag > 3Ag_Co; 1,5Ag_Co > 3Ag_Cu > 1,5Ag_Cu

A Figura 48 apresenta os espectros de infravermelho FTIR, obtidos na fase gasosa da mistura de reação com etanol (A) e dos produtos sem (B) e com (C) a adição de hidrogênio quando se utiliza o catalisador 0,05Pt na temperatura de 483 K. De acordo com a Figura 48(B), ocorre absorção na região de 1750 cm⁻¹ correspondente ao provável acetaldeído. Outras absorções são observadas nas regiões de 952, 1141, 1435 e 3084 e 3123 cm⁻¹. A adição de hidrogênio, Figura 48(C), também leva à formação do composto oxigenado que apresenta absorção a 1750 cm⁻¹. Além das absorções a 952, 1141, 1435 cm⁻¹ apresenta outras a 2699 e 2735 cm⁻¹.

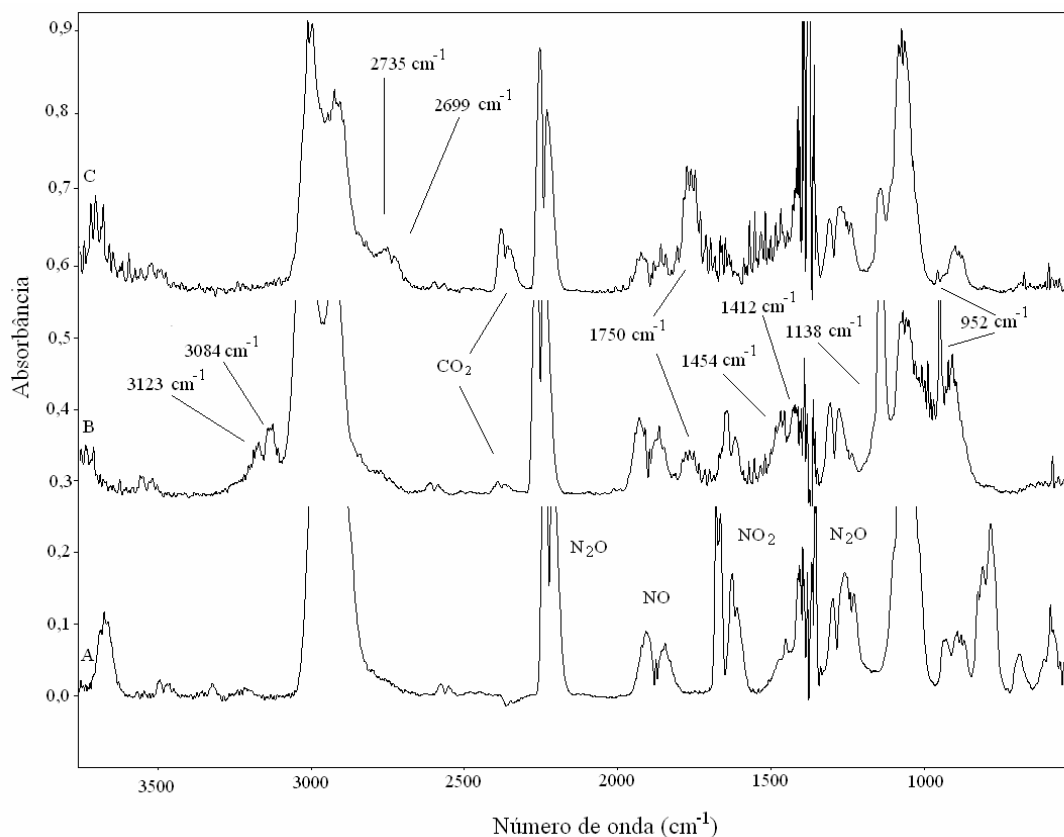


Figura 48. Espectros de infravermelho FTIR, obtidos na fase gasosa da mistura de reação com etanol (A) e dos produtos sem (B) e com (C) a adição de hidrogênio quando se utiliza o catalisador 0,05Pt na temperatura de 483 K.

4.1.3.2.2 RCS de NO_x Com utilização de mistura real

De posse dos resultados obtidos experimentalmente expostos anteriormente, selecionaram-se para testes de atividade catalítica os catalisadores 3Ag, 0,05 e 0,5Pt utilizando-se uma mistura real.

Nesta etapa, foi utilizada uma mistura real proveniente dos gases da descarga resultante do processo de combustão em motor ciclo Otto a partir da gasolina base. A composição da gasolina base utilizada para estes testes encontra-se no subitem 4.1.1.2. A operação do motor foi realizada na região levemente pobre. A mistura do gás real continha 3,0% de oxigênio, 17% de dióxido de carbono, 0,3% de monóxido de carbono, 0,1% de hidrogênio e 250 mg L⁻¹ de monóxido de nitrogênio. Adicionalmente, foi observado o efeito da fração líquida condensada obtida da queima da gasolina base sobre a RCS de NO presente nos gases de descarga. A amostra gasosa e fração líquida condensada foram

obtidas através do procedimento exposto no subitem 3.5.2. Os testes foram realizados em nas velocidades espaciais de 30.000 e 100.000 h⁻¹.

A Figura 49 apresenta a RCS do monóxido de nitrogênio presente nos gases da descarga em função da temperatura. Foi utilizada uma rampa de aquecimento com uma taxa de 10 °C min⁻¹ para as velocidades espaciais de 30.000 e 100.000 h⁻¹.

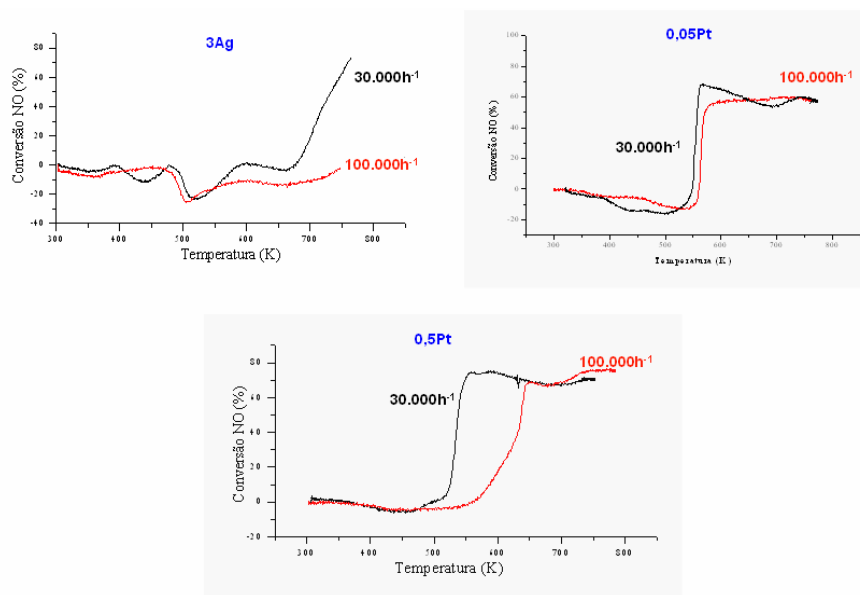


Figura 49. Redução catalítica seletiva para NO em função da temperatura para as velocidades espaciais de 30.000 e 100.000 h⁻¹.

Como era de se esperar, a menor velocidade espacial favorece a reação de RCS do NO, pois o tempo de contato entre as mistura reagente e os sítios reativos é maior, aumentando a atividade e seletividade para temperaturas mais baixas. A velocidade espacial de 30.000 h⁻¹ influencia acentuadamente o catalisador 3Ag, aumentando a seletividade para a redução catalítica do NO para temperaturas mais altas. Com a velocidade espacial de 100.000 h⁻¹ não se apresentam atividade nem seletividade na RCS do NO. Utilizando-se os catalisadores de platina, a menor velocidade espacial desloca o início da atividade catalítica para temperaturas mais baixas, porém a maior seletividade é atingida com a temperatura e velocidade espacial mais alta. Observa-se que o catalisador 0,5Pt apresenta a menor temperatura com relação ao início da atividade RCS do NO e também uma conversão máxima de 70% a 500 K, com a velocidade espacial de 30.000 h⁻¹, decaindo a seletividade a temperaturas mais altas. O mesmo catalisador com a maior velocidade espacial passa a ser mais seletivo para a redução do NO na temperatura de 750 K. O catalisador 0,05Pt comporta-se semelhantemente. Este fato pode ser atribuído à

menor velocidade espacial, pelo maior tempo de contato com a mistura reacional que oxida rapidamente as espécies ativas, então, diminuindo a concentração de sítios ativos superficiais reduzidos, necessários para a decomposição do NO. A concentração de platina também influi uma vez que a maior quantidade de platina aumenta o processo de oxidação, diminuindo a concentração dos referidos sítios necessários para a decomposição do NO. Nestes testes, não foi avaliado o efeito da fração condensada na RCS do NO.

A Figura 50 apresenta o perfil da composição da fração líquida condensada da gasolina base, denominada como Gás_sem, extraída no modo HS-SPME, juntamente com o perfil após o tratamento catalítico. Dada à diversidade de compostos encontrados e com o objetivo de facilitar a compreensão dos resultados, os hidrocarbonetos presentes no gás de descarga foram agrupados em famílias.

As diferentes propriedades da gasolina, juntamente com o tipo e condições de operação de um motor ciclo Otto, vão afetar diretamente nas emissões dos hidrocarbonetos não queimados. Assim, muitos compostos vão estar presentes nos gases da descarga por não terem sido oxidados e outros vão surgir devido às complexas reações que ocorrem durante o processo de combustão. Somado a isso, os compostos presentes nos gases de descarga possuem também diferentes propriedades que podem afetar o processo de extração no modo HS-SPME. Existindo compostos com volatilidade baixa, o processo de extração pode ser dificultado.

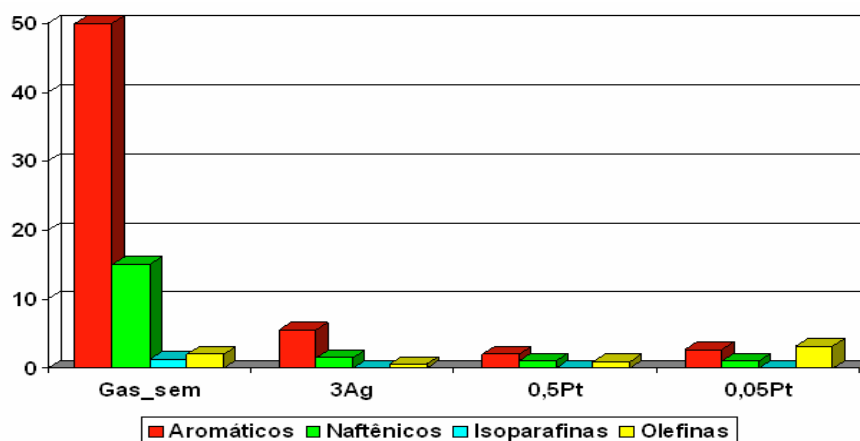


Figura 50. Perfil da composição dos HCs presentes antes (Gas_sem) e após o tratamento catalítico com os catalisadores 3Ag, e 0,05Pt e 0,5Pt.

Quando a fração condensada passa pelo sistema catalítico, observa-se que todos os catalisadores apresentaram atividade na oxidação das famílias de hidrocarbonetos dos aromáticos, isoparafinas e naftênicos.

A Figura 51 apresenta os resultados da atividade catalítica na reação de redução catalítica seletiva de NO, utilizando-se os catalisadores 3Ag, 0,05Pt e 0,5Pt, e os gases da descarga na ausência e na presença da fração líquida condensada que contém os HCs, nas velocidades espaciais de 100.000 e 30.000 h⁻¹.

O catalisador 3Ag inicia a atividade catalítica na redução do NO em temperatura de 650 K atingindo uma conversão máxima de 70%, quando se utiliza a velocidade espacial de 30.000 h⁻¹ e de 30% para a velocidade espacial de 100.000 h⁻¹. Este resultado confirma o encontrado anteriormente (Figura 49). Quando se adiciona a fração líquida, observa-se que o catalisador não apresenta atividade/seletividade na redução catalítica seletiva do NO, nas duas velocidades espaciais. É conhecido que vários HCs são eficientes redutores na RCS do NO quando se utiliza catalisadores de prata, no entanto a presença de HCs com alto peso molecular pode desativar a alumina devido à formação de depósitos carbonáceos na estrutura catalítica⁴⁸. Por sua vez, a presença da água e dióxido de enxofre pode estar contribuindo para a desativação da alumina, pois segundo Miyadera e Yoshida²²¹, a presença da água não influencia na desativação da alumina somente quando a prata está em concentrações superiores a 4%.

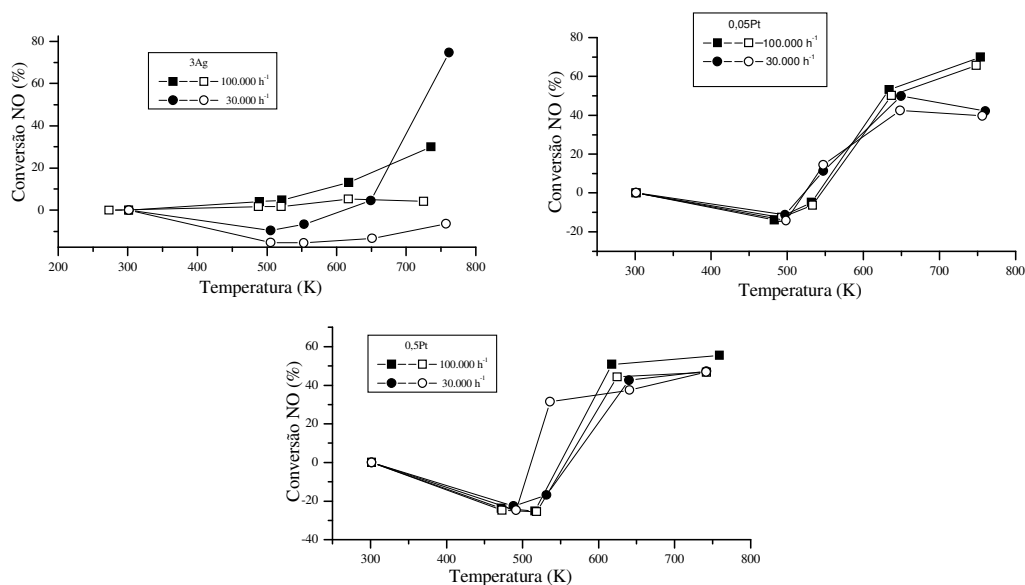


Figura 51. Resultados da atividade catalítica para a reação de redução seletiva de NO para os catalisadores de 3Ag, 0,05Pt e 0,5Pt nas velocidades espaciais de 100.000 e 30.000 h⁻¹ com os gases da descarga na ausência (símbolos cheios) e na presença (símbolos vazios) da fração líquida condensada que contém os HCs.

A partir de dados encontrados na literatura, sabe-se que catalisadores de platina são menos ativos quando se adiciona água, mas que, por sua vez, com a adição de redutores como tolueno²⁷⁵ tornam-se menos afetados pela presença da mesma. Note-se que, na mistura reacional, há um grande percentual de aromáticos na Gás_sem (Figura 50). Somado a isso, há a presença do hidrogênio na mistura reacional. Estes fatos, juntamente com as diferentes velocidades espaciais, refletem na atividade de redução catalítica dos catalisadores com 0,5 e 0,05Pt que iniciam sua atividade de redução do NO nas temperaturas de 500 e 550 K, respectivamente.

Os catalisadores de platina deste estudo confirmam também os resultados obtidos anteriormente (Figura 49), apresentando maior atividade e seletividade quando se utiliza a velocidade espacial de 100.000 h⁻¹ em temperaturas mais altas. O catalisador 0,05Pt apresenta 70% de conversão na redução catalítica do NO a temperatura de 750 K com a velocidade de 100.000 h⁻¹, quando se utiliza o gás sem a fração condensada e 65%, para mesma velocidade espacial, utilizando o gás e fração condensada. Com a velocidade espacial de 30.000 h⁻¹ a atividade catalítica na redução do NO inicia na temperatura de 550 K, no entanto o máximo de conversão obtido é de 50% quando se utiliza o gás sem a fração condensada.

O catalisador 0,5Pt apresenta igualmente maiores conversões para a redução catalítica do NO na velocidade de 100.000 h⁻¹. Atingindo 65% com a utilização somente do gás e 45% com o gás e fração líquida. Semelhantemente, o início da atividade catalítica para a redução do NO é deslocada para o intervalo de temperaturas mais baixas com a utilização da velocidade espacial de 30.000 h⁻¹ e somente o gás sem a fração líquida. Obtendo-se, então, uma conversão máxima de 50%.

O catalisador 0,05Pt apresenta maior atividade/seletividade na redução catalítica do NO que o catalisador 0,5Pt, ligando-se ao fato de que este último, pela maior concentração de platina, promove a oxidação dos HCs mais rapidamente diminuindo a concentração de sítios ativos superficiais reduzidos. Este fato é comprovado pela Figura 50.

A Figura 52 apresenta o percentual de conversão das famílias de hidrocarbonetos presentes na fração condensada da Gás_sem, após o sistema catalítico.

De acordo com a Figura 52, o catalisador com 0,05Pt apresenta uma produção de 28% de olefinas. Este aumento pode ser atribuído a reações de oxirredução dos múltiplos compostos presentes, note-se que a família das olefinas atingiu uma média de conversão aproximada de 70% com os outros catalisadores. No entanto, para as demais famílias de

hidrocarbonetos analisadas, todos os catalisadores estudados apresentaram conversão superior a 80%. Isto pode estar ocorrendo através de uma reação de desidrogenação oxidativa, processo citado por diversos autores com o objetivo da obtenção de olefinas quando se utilizam catalisadores de platina²⁷⁶, e a eficiência desta conversão está relacionada a vários fatores como o tempo de contato entre os reagentes, distribuição e conteúdo do metal além da temperatura do meio reacional.

Além disto, este aumento com relação à produção de olefinas pode aumentar as emissões de compostos orgânicos voláteis contribuindo para a contaminação ambiental e juntamente com os óxidos de nitrogênio podem levar a formação do peroxiacetilnitrato (PAN).

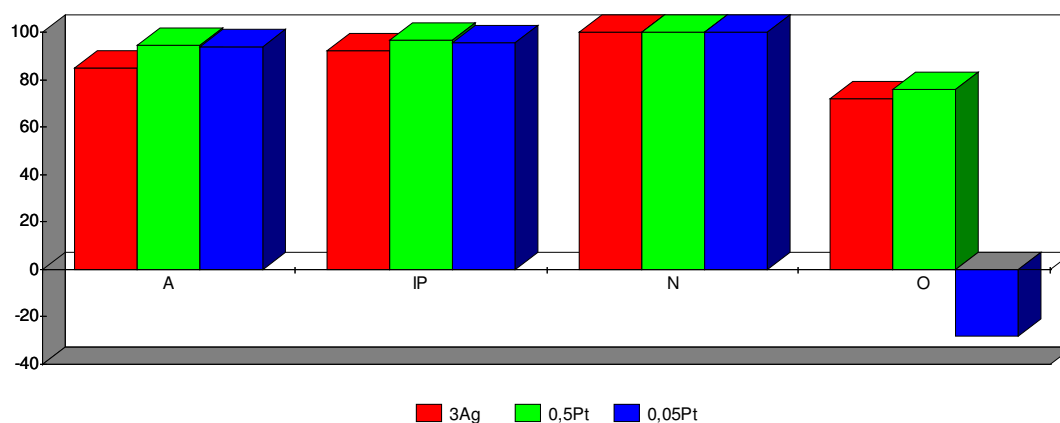


Figura 52. Conversão dos HCs presentes na fração condensada após o tratamento catalítico composto pelos catalisadores 3Ag, 0,05Pt e 0,5Pt.

Comparando-se os resultados obtidos entre a utilização das misturas sintética e real com a utilização dos catalisadores 3Ag, observa-se que existe uma boa concordância entre os valores de conversão: o catalisador 3Ag apresentou 70% de conversão máxima, seja com a utilização de uma mistura sintética, seja com uma mistura real, com a reação em que se utiliza propeno como redutor.

5 CONCLUSÕES

Com relação à avaliação da utilização dos compostos oxigenados puros e em formulações com gasolina em MCI ciclo Otto pode-se concluir o seguinte:

- Os compostos oxigenados puros tendem a aumentar o consumo quando comparados com a gasolina base.
- O éter di-TAE apresenta o menor consumo com relação aos demais oxigenados.
- Os compostos oxigenados puros apresentam potência máxima na região levemente rica, mas com valores menores quando comparados com a gasolina base.
- As formulações com os oxigenados aumentam o consumo quando comparados com gasolina base.
- Apresentam diminuição de consumo em regiões de excesso de oxigênio com relação as demais regiões.

Por sua vez à avaliação com relação a RCS do NO_x através da utilização de uma mistura sintética permitiu as seguintes conclusões:

- Os catalisadores de $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ apresentam uma atividade considerável para RCS de NO_x empregando hidrocarbonetos.
- A janela de conversão do NO_x pode ser ampliada e diminuir as temperaturas de conversão mediante o emprego de etanol como redutor pela adição de uma pequena quantidade de hidrogênio na mistura reativa.
- Os principais efeitos promotores de hidrogênio podem estar relacionados com a geração de pequenos aglomerados metálicos quando se emprega propeno como redutor, e com a promoção da oxidação parcial a acetaldeído ao empregar etanol como redutor.

- A adição dos promotores desloca a janela de conversão do NO para temperaturas mais baixas na reação com propeno sem a adição de hidrogênio, quando comparados com o catalisador monometálico 1,5Ag.
- Potencial de aplicação destes catalisadores para utilização em motores de carga estratificada que operam em temperaturas mais baixas e também quando o motor opera em condições de partida a frio.
- Quando comparados com o catalisador monometálico 3Ag, ao se utilizar propeno como redutor, os promotores se mostraram mais ativos e seletivos para a redução catalítica seletiva do NO para temperaturas mais baixas.

Analisando os resultados obtidos com a avaliação da RCS do NO utilizando-se uma mistura real conclui-se o seguinte:

- O catalisador de 3Ag é ativo e seletivo a altas temperaturas quando se utiliza a mistura real sem a adição da fração condensada contendo os HCs. A presença da fração condensada contendo hidrocarbonetos de alto peso molecular, neste caso não são redutores efetivos para este sistema, causando a desativação do catalisador pela deposição de matéria carbonácea.
- Os catalisadores 0,05 e 0,5Pt são ativos e seletivos a baixas temperaturas e a fração líquida condensada não altera a atividade e seletividade devido à presença de um grande percentual de compostos aromáticos de alto peso molecular presentes no gás de descarga, somada a presença do hidrogênio, mesmo em pequenas proporções.

Sintetizando, conclui-se que motores operando com relação de mistura ligeiramente pobre apresentam menor consumo específico e são penalizados com perda de potência. Entretanto novas tecnologias de injeção de combustível com gerenciamento eletrônico tendem a minimizar a perda de potência quando o motor opera na região de queima pobre. O resultado deste trabalho evidencia a possibilidade da utilização de catalisadores para a RCS dos óxidos de nitrogênio quando o motor opera com excesso de ar, minimizando o consumo e reduzindo as emissões.

Os compostos oxigenados e suas formulações contribuem para diminuir o consumo específico do motor-gerador operando em região com excesso de oxigênio. Os catalisadores de platina e prata apresentam alta atividade e seletividade para as reações de

RCS tanto com relação à mistura sintética quanto a mistura real. Com relação à mistura sintética a adição de hidrogênio ao meio reacional e quando se utiliza etanol como redutor, pela ação do acetaldeído formado, além de aumentar a atividade e seletividade deslocam o perfil da conversão do NO para janelas de temperaturas com valores mais baixos. Quando se utiliza a mistura real sob a ação da fração condensada contendo os hidrocarbonetos não queimados os catalisadores de platina apresentam maior atividade e seletividade pela presença de alto conteúdo de compostos aromáticos no gás de descarga somado a presença de hidrogênio.

REFERÊNCIAS

1. Revista CNT, Transporte atual. Edição informativa do SEST/SENAT 2007, 139.
2. Silva, R.; Menezes, E. W.; Cataluña, R.; *Quim. Nova* "no prelo".
3. Menezes, E. W., Cataluña, R.; Samios, D.; *Fuel* **2006**, 85, 2567.
4. Silva, R.; Cataluña, R.; Menezes, E. W.; Samios, D.; Piatnicki, C. M. S.; *Fuel* **2005**, 84, 951.
5. Nadim, F.; Zack, P.; Haag, G. E.; Liu, S.; *Energy Policy* **2001**, 29, 1.
6. Perry, R.; Gee, I. L.; *Sci. Total Environ.* **1995**, 169, 149.
7. Taljaard, H. C.; Jaardaan, C. F. P.; Both, J. J.; The effect of content in different oxygenates gasoline blends on performance and emission in a single cylinder, spark ignition engine; SAE: U.S.A., 1991.
8. Kharoune, M.; Paus, A.; Lebeault, J. M.; *Wut. Res.* **2001**, 35 (7), 1665-74.
9. Tanaka, S.; Ayala, F.; Keck J. C.; Heywood, J. B.; *Combust. Flame* **2003**, 132, 219-239.
10. Chiaramont, D.; Oasmaa, A.; Solantausta, Y.; *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2007**, 11, 1056-86.
11. Braun, S.; Apple, L. G.; Schmall, M.; *Quim. Nova* **2004**, 27, 472-82.
12. Al-Haran, A.; *Energy Conversion and Management* **2003**, 44, 1547-61.
13. Islas, J.; Manzini, F.; Masera, O.; *Energy* **2007**, 32, 2306-20.
14. Shih-Chieh, H.; Chih-Ju, G. J.; *Applied Thermal Engineering* **2007**, 27, 2924-28.
15. Quadrelli, R.; Peterson, S.; *Energy Policy* **2007**, 35, 3938-52.
16. Lince, D.P.; Wilson, L. R.; *Environ. Contam. Toxicol.* **1998**, 61, 484.
17. Lopes, T. J.; Bender, D. A.; *Environ. Pollut.* **1998**, 101, 221.
18. Squillace, P. J.; Zogorski, J. S.; Wilbur, W. G.; Price, C. V.; *Environ. Sci. Technol.* **1996**, 30, 1721.
19. Uhler, A. D., Stout, S. A., Uhler, R. M., E-Mattingly, S. D.; McCarthy, K. J.; *Environmental Forensics* **2001**, 2, 17.
20. Vilar, R. B. C.; da Silva, R.; Schossler, P.; Veses, R. C.; Piatnicki, C. M. S.; Samios, D.; Caramão, E. B.; *J. Chromatogr., A* **2003**, 985, 367.
21. Ancillotti, F.; Fattore, V.; *Fuel Process. Technol* **1998**, 57, 163.
22. Patente, PI 0700795-7. *Processo de Produção e Purificação de Compostos Oxigenados*. Universidade Federal do Rio Grande do Sul: Porto Alegre, Brasil, 2007.
23. Guvenç, A.; Kapuçü, H.; Mehmetoglu, U.; *Enzyme and Microb. Technol.* **2007**, 40, 778.
24. Pérez, E. E.; Cardoso, D. R.; Franco, D. W.; *Quim. Nova* **2001**, 24, 10.
25. Vauclair, C.; Tarjus, H.; Schaetzel, P.; *Journal of Membrane Science* **1997**, 125, 293.
26. Cataluña, R.; Silva, R.; *Quim. Nova* **2006**, 29 (3), 580.

27. Pumphrey, J. A.; Brand, J. I.; Scheller, W. A.; *Fuel* **2000**, 79, 1405.
28. Alkidas, A. C.; *Energy Conversion and Management* **2007**, in press.
29. Solomon, A. S.; Zhao, F.; Najt, P. M.; Anderson, R. W.; *Direct Fuel Injection for Gasoline Engines*; SAE: U.S.A., 2000.
30. Kubsh, J.; *Advanced Three-way Catalyst*; SAE: U.S.A., 2006.
31. Ertl, G.; Knozings, H.; Weitkamp, J.; *Environmental Catalysis*; Wiley-VCH: Weinheim, 1999.
32. Armor, J. N.; *Appl. Catal. B* **1992**, 1, 221.
33. Kaspar, J.; Leitenberg, C.; Fornasiero, P.; Trovarelli, A.; Graziani, M.; *J. Catal.* **1994**, 146, 136.
34. Pentunghi, J. O.; Sill, G.; Hall, W. K.; *Appl. Catal. B* **1993**, 2, 303.
35. Taylor, K. C.; *Catal. Ver. Sci. Eng.* **1993**, 35, 457.
36. Shelef, M.; Graham, Q.W.; *Catal. Ver. Sci. Eng.* **1994**, 36, 433.
37. Choi, K. I.; Vannice, M. A.; *J. Catal.* **1991**, 131, 36.
38. Jernigan, G.G.; Somorjai, G. A.; *J. Catal.* **1994**, 147, 567.
39. Jong, K. P.; *Solid Catalysts and Porous Solids* **1999**, 4, 55.
40. Pinna, F.; *Catal. Today* **1998**, 41, 129.
41. Eberhart, A. M.; Tonetto, G. M.; Damiani, D. E.; Gigola, C. E.; Anais do 11º Congresso Brasileiro de Catálise e 1º Congresso de Catálise no Mercosul **2001**, 198.
42. Mello, L. F.; Delichere, P.; Brun, M.; Noronha, F. B.; Schmal, M.; Anais do 11º Congresso Brasileiro de Catálise e 1º Congresso de Catálise no Mercosul **2001**, 216.
43. Matsumoto, S.; *Catal. Today* **2004**, 90, 183.
44. Mellor, J. R.; Palazov, A. N.; Grigorova, B. S.; Greyling, J. F.; Reddy, K.; Letsoalo, M. P.; Marsh, J. H.; *Catal. Today* **2002**, 72, 145.
45. Muraki, H.; Zhang, G.; *Catal. Today* **2000**, 63, 337.
46. Gandhi, H. S.; Graham, G. W.; McCabe, R. W.; *J. Catal.* **2003**, 216, 433.
47. Anderson, J. A.; Márquez-Alvarez, C.; López-Muñoz, M. J.; Rodríguez-Ramos, I.; Guerrero-Ruiz, A.; *Appl. Catal. B* **1997**, 14, 189.
48. Shibata, J.; Shimizu, K.; Satsuma, A.; Hattori, T.; *Appl. Catal. B* **2002**, 37, 197.
49. Cataluña, R.; Baibuch, I. M.; Dallago, R. M.; Picinini, C.; Martinez-Arias, A.; Soria, J.; *Quim. Nova* **2001**, 24.
50. Pergher, S. B. C.; Dallago, R. M.; Veses, R. C.; Gigola, C. E.; Baibich, I. M.; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2004**, 209, 107.
51. Dillen, A. J.; Teörde, R. J. A. M.; Lensveld, D. J.; Geus, J. W.; Jong, K. P.; *J. Catal.* **2003**, 216, 257.
52. Martinez-Arias, A.; Conesa, J. C.; Fernández-Garcia, M.; Anderson, J. A.; *Supported metals in Catalysis*; Imperial College Press: 2005.
53. Miyadera, T.; Yoshida, K.; *Chem. Lett.* **1993**, 1483.
54. Benthke, K. A.; Kung, H. H.; *J. Catal.* **1997**, 172, 93.
55. Meunier, F. C.; Breen, J. P.; Zuzaniuk, V.; Olsson, M.; Ross, J. R. H.; *J. Catal.* **1999**, 187, 493.

56. Martínez-Arias, A.; Fernández-García, M.; Iglesias-Juez, A.; Anderson, J. A.; Conesa, J. C.; Soria, J.; *Appl. Catal. B* **2000**, 28, 29.
57. Bion, N.; Saussey, J.; Haneda, M.; Daturi, M.; *J. Catal.* **2003**, 217, 47.
58. Yeom, Y. H.; Li, M.; Sachtler, W. M. H.; Weitz, E.; *J. Catal.* **2006**, 238, 100.
59. Yeom, Y. H.; Li, M.; Sachtler, W. M. H.; Weitz, E.; *J. Catal.* **2007**, 246, 413.
60. Wu, Q.; Yu, Y.; He, H.; *Chinese J. Catal.* **2006**, 27(11), 993.
61. Iglesias-Juez, A.; Hungría, A. B.; Martínez-Arias, A.; Fuerte, A.; Fernández-García, M.; Anderson, J. A.; Conesa, J. C.; Soria, J.; *J. Catal.* **2003**, 217, 310.
62. Shimizu, K.; Tsuzuki, M.; Satsuma, A.; *Appl. Catal. B* **2007**, 71, 80.
63. Zhang, X.; He, H.; Ma, Z.; *Catal. Comm.* **2007**, 8, 187.
64. Satakowa, S.; Shibata, J.; shimizu, K.; Satsuma, A.; Hattori, T.; *Appl. Catal. B: Environmental* **2003**, 42, 179.
65. Satakowa, S.; Shibata, J.; shimizu, K.; Satsuma, A.; Hattori, T.; Kojima, T.; *Chem. Eng. Sci.* **2007**, 62, 5335.
66. Breen, J. P.; Burch, R.; Hardacre, C.; Hill, C. J.; Krutzsch, B.; Bandl-Konrad, B.; Jobson, E.; Cider, L.; Blakeman, P. G.; Peace, L. J.; Twigg, M. V.; Preis, M.; Gottschling, M.; *Appl. Catal. B* **2007**, 70, 36.
67. Martínez-Arias, A.; Fernández-García, M.; Hungría, A. B.; Iglesias-Juez, A.; Anderson, J. A.; *Catal. Today* **2007**, 126, 90.
68. Liu, Z.; Hao, J.; Fu, L.; Zhu, T.; Li, J.; Cui, X.; *Appl. Catal. B* **2004**, 48, 37.
69. Salem, I.; Courtois, X.; Corbos, E. C.; Marecot, P.; Duprez, D.; *Catal. Commun.* **2007**, "no prelo".
70. Illán-Gómez, M. J.; Brandán, S.; Lecea, S.; Linares-Solano, A.; *Fuel* **2001**, 80, 2001.
71. Tzitzios, V. K.; Georgakilas, V.; *Chemosphere* **2005**, 59, 887.
72. Yuvaraj, S.; Chow, S.; Yeh, C.; *J. Catal.* **2001**, 198, 187.
73. Cónsul, J. M. D.; *Estudo de catalisadores de paládio e paládio-molibdênio na decomposição de NO. Tese de Doutorado.* Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Instituto de Química. Porto Alegre, Brasil, 2007.
74. Mendham, J.; Denney, R. C.; Barnes, J. D.; Thomas, M. J. K.; *Análise Química Quantitativa*; LTC; 6^a Ed.: Rio de Janeiro, 2002.
75. Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A.; *Princípios de Análise Instrumental*, Bookman, 5^a ed.: Porto Alegre, 2002.
76. Report of the Automotive Emissions and Pollution Committee; *Instrumentation and Techniques for Exhaust Gas Emissions Measurement – SAE J254 SEP93*.
77. Pawliszyn, J.; *Solid Phase Microextraction Theory and Practice*; Wiley-VCH: New York, 1997.
78. Lanças, F. M.; *Extração em Fase Sólida (SPE)*; RiMa: São Carlos, 2004.
79. Menéndez, J. C. F.; Sánchez, M. L. F.; Uria, J. E. S.; Martínez, E. F.; Sanz-Medel, A.; *Anal. Chim. Acta* **2000**, 415, 9-20
80. Matisová, E.; Medved'ová, M.; Vraniaková, J.; Simon, P.; *J. Chromatogr. A* **2002**, 960, 159.
81. Zhou, S.; Huang, J.; Gao, X.; Zhao, L.; *Chromatographia* **2005**, 62, 109.
82. Ezquerro, O.; Ortiz, G.; Pons, B.; Tena, M. T.; *J. Chromatogr. A* **2004**, 1035, 17.

83. Cho, H.; Baek, K.; Lee, H.; Lee, S.; Yang, J.; *J. Chromatogr. A* **2003**, 988, 177.
84. Arambarri, I.; Lasa, M.; Garcia, R.; Millán, E.; *J. Chromatogr. A* **2004**, 1033, 193.
85. Koziel, J. A.; Pawliszyn, J.; *Air & Waste Manage* **2001**, 51, 173-84.
86. Mangani, G.; Berloni, A.; *Chromatography* **2003**, 58, 115-17.
87. Tang, B.; Isacsson, U.; *J. Chromatogr. A* **2005**, 1069, 235-44.
88. Cassada, D. A., Zhang, Y.; Snow, D.D.; Spalding, R. F.; *Anal. Chem.* **2000**, 72, 4654.
89. Fang, F.; Hong, C.; Chu, S.; Kou, W.; Bucciferro, A.; *J. Chromatogr. A* **2003**, 1021, 157.
90. Langenfeld, J.; Hawthorne, S. B.; Miller, D. J.; *Anal. Chem.* **1996**, 68, 144.
91. Paschke, A.; Popp, P.; *J. Chromatogr. A* **2004**, 1025, 11.
92. Gaines, R. B.; Ledford, E. B.; Stuart, J. D.; *Journal of Microcolumn Separations* **1998**, 10, 597.
93. Jia, M.; Koziel, J.; Pawliszyn, J.; *Field Analytical Chemistry & Technology* **2000**, 4, 73.
94. Havenga, W. J.; Rohwer, E. R.; *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **2000**, 78, 205.
95. Zhang, Z.; Pawliszyn, J.; *Anal. Chem.* **1993**, 65, 1843.
96. ASTM, American Society for Testing and Materials, Standard Test Method for Detailed Analysis of Petroleum Naphtas through n-Nonane by Capillary Gas Chromtography – ASTM D 5134, 1998.
97. Miller, R. L.; Ettre, L. S.; *J. Chromatogr.* **1983**, 259, 393.
98. Harris, D. C.; *Quantitative Chemical Analyses*, 5ªEdição, W. H. Freeman and Company: New York, 1999.
99. McNair, H. M.; *Am. Lab* **1980**, 33.
100. Varian Detailed Hydrocarbon Analysis, Version 5.x.
101. Durand, J. P.; Boscher, Y.; Petroff, N.; *J. Chromatogr.* **1987**, 395, 229.
102. Wherli, A.; Kováts, E.; *Helv. Chim. Acta* **1959**, 42, 2709.
103. Petrocol TM DH Columns Catalog N°2-4160, SUPELCO
104. Dietz, W. A.; *Journal of Gas Chromatographic* **1967**, February, 68-71.
105. Schwuger, M.; Stickdorn, K.; *Chem. Rev.* **1995**, 95, 849-64.
106. Cataluña, R. Catalisadores de três vias. *Tese de Doutorado*, Universidad Autonoma de Madrid. 1990.
107. Guibet, J.; Faure-Birchem, E.; *Fuels and Engines*. Editions Technip: Paris, 1999.
108. www.ecen.com, acessada em 04 de fevereiro de 2008.
109. Huls, T.A.; Evolution of federal light-duty mass emissions regulations; SAE 730554: U.S.A., 1973.
110. Glatz, H. R.; The historic development, the political background and the future perspectivas of motor emission control and emission control regulaci3n in Europe. IMChE., Conference vehicle emissions and their impact air quality, C358, London, 1987.
111. Eyzat, P.; Guibet, J. C.; A new look at nitrogen oxides formaci3n in internal combustion engines, SAE680124:U.S.A., 1968.
112. www.pt.wikipedia.org/wiki/Protocolo_de_Quito, acessada em 05 de fevereiro de 2008.

113. www.carbonobrasil.com, acessada em 05 de fevereiro de 2008.
114. www.cetesb.sp.gov.br, acessada em 05 de fevereiro de 2008.
115. Owen, K.; Coley, T.; Automotive Fuels Reference Book, Society of Automotive Engineers, Inc.:U.S.A., 1995.
116. Hong, S.; Duttweiler, C. M.; Lemley, A.; *J. Chromatogr. A* **1999**, 205,16
117. Fernandez, L.; Keller, A. A.; *Environmental Science & Policy* **2000**, 3, 173,88.
118. Linnekoski, J. A.; Krause, A. O.; Rihko, L. K.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, 36, 310.
119. Reich, R.; Cartes, M.; Wisniak, J.; Segura, H.; *Fluid Phase Equilib.* **1999**, 154, 99.
120. Menezes, E. W.; Síntese e avaliação do etil terc-butil éter(ETBE) como aditivo para gasolinas automotivas. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Instituto de Química, Porto Alegre, Brasil, 2005.
121. Ortega, R. J. C.; TAEE (Terc-amil etil éter) como aditivo para gasolinas automotivas: síntese, purificação e aplicação. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Instituto de Química, Porto Alegre, Brasil, 2006.
122. Al-Hasan, M., *Energy Conversion and Management* **2003**, 44,1547.
123. Zanier, A.; *Fuel* **1998**, 77, 865.
124. Moreira, J. R.; Goldemberg, J.; *Energy Policy* **1999**, 27, 229-45.
125. Santos, M. A.E.; Fontes, S. A. M.; *B. téc. Petrobrás* **1987**, 30, 151-9.
126. Wheals, A. E.; Basso, L. C.; Alves, D. M. G.; Amorim, H. V.; *Focus* **1999**, 17, 482.
127. www.garulhos. Acessada em 05 de fevereiro de 2008.
128. www.planeta.com, acessada em 05 de fevereiro de 2008
129. Portaria nº554, de 27 de maio de 2003, do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento.
130. Portaria Agência Nacional do Petróleo nº 309, de 27 de dezembro de 2001.
131. American Petroleum Institute, Alcohols and Ethers, API publication N.4261, July, 1988.
132. Owen, K.; Fuels and Spark Ignition Engines, Modern Petroleum Technology, John Wiley & Sons: U.S.A., 1984.
133. ASTM D 5191, American Society for Testing and Material, ASTM Committee of Standards, West Conshohocken, Standard Test Method for Vapor Pressure of Petroleum Products(Mini Method - Atmospheric).
134. Lappas, A. A.; Iatridis, D.K; *Catal. Today* **1999**, 50, 73.
135. Juttner, F.; Backhaus, D.; Matthias, U., Essers, U.; Greiner, R.; Mahar, B.; *Wat. Res.* **1995**, 29, 1976.
136. Leong, S. T.; Muttamara, S.; Laortanakul, P.; *Atmos Environ.* **2002**, 36, 3495-3503.
137. Watson, J. G.; Chow, J. C.; Fujita, E. M.; *Atmos Environ.* **2001**, 35, 1567-84.
138. Perry, R.; Gee, I. L.; *The Science of the Total Environment* **1995**, 169, 149-156.
139. Bravo, H.; Sosa, R.; Sanchez, P.; Bueno, E.; González, L.; *Atmos Environ.* **2002**, 36, 3843-49.
140. Kirshstetter, T. W.; Singer, B. C.; Harley, R. A.; Kendal, G. R.; Hesson, J. M.; *Environ. Sci. Technol.* **1999**, 33, 329-36.
141. Wang,X.; Sheng, G.; Fu, J.; Chan, C.; Lee, S.; Chan, I. Y.; Wang, Z.; *Atmos Environ.* **2002**, 36, 5141.

142. Chao, H.; Lin, T.; Wu, T.; *J Aerosol Sci.* **1997**, 28, 853-54.
143. Cólón, M.; Pleil, J. D.; Hartlage, T. A.; Guardani, M. L.; Martins, M. H.; *Atmos Environ.* **2001**, 35, 4017.
144. Na, K.; Kim, Y.; Moon, K.; *Chemosphere* **2004**, 55, 585.
145. Brockwell, H. L.; Sarathy, P. R.; Trotta, R.; *Hydrocarbon Processing* **1999**, 133-41.
146. ASTM, American Society for Testing and Material, ASTM Committee of Standards, West Conshohocken, Standard test Method for Distillation of Petroleum Products, ASTM D 86, 2003.
147. Shiblom, C. M.; Schoonvel, G. A.; SAE902132: U.S.A., 1990.
148. Furey, R. L.; Perry, K. L.; SAE901114: U.S.A., 1990.
149. ARCO Chemical Europe Inc., Technical Bulletin, Oxinol 50, *Gasoline Blending Component, Atlantic Richfield Company*, 1985.
150. ASTM, American Society for Testing and Material, ASTM Committee of Standards, West Conshohocken, Standard Test Method for Knock Characteristics of Motor and Aviation Fuels by Reasearch Method, ASTM 2699,1986.
151. ASTM, American Society for Testing and Material, ASTM Committee of Standards, West Conshohocken, Standard Test Method for Knock Characteristics of Motor and Aviation Fuels by Motor Method, ASTM 2700, 1986.
152. Histon, P. D.; Roles, R. T.; The Road Antiknock and Preignition Characteristics of Gasoline Containing Oxygenates, 5th Alcohol Fuel Symposium: New Zeland, 1982.
153. Campbell, K.; Russel, T. J.; The Effect on Gasoline Quality of Adding Oxygenates, Associated OP82/1, April 1982.
154. Coordinating Reserch Council, Fuel Rating Program Road Octane Performance of Oxygenates in 1982 Model Cars, CRC Report N541, July 1985.
155. Brinkman, N. D.; Gallapoulos N. E.; Jackson, M; W.; Exhaust Emissions, Fuel Economy and Driveability of Vehicles Fueled with Alcohol-Gasoline-Blends SAE750120: U.S.A., 1977.
156. Tanaguch, B.; Johnson, R. T.; *MTBE for Octane Improvement Chemtech*, August 1979.
157. Lang, G. J.; Palmer, F. H.;*The Use of Oxygenates in Motor Gasolines* John Wiley & Sons: U.S.A., 1989.
158. Preuss, A. W.; Energy Efficiency of Oxygenates from Their Production to Their Engine Use SAE830384: U.S.A., 1983.
159. Heywood, J. B.; *Internal Combustion Engine Fundamentals*, McGraw-Hill, 1988.
160. Giacosa, D.; *Motores Endotérmicos*; Editora Científico-Médico: Barcelona, 1986.
161. Bosch; *Manual de Tecnologia*, 25ed, São Paulo, 2005.
162. Pouloupoulos S. G.; Sâmaras, D. P.; Philippopoulos, C. J.; *Atmos Environ.* **2001**, 35, 4399.
163. Zervas, E.; Montagne, X.; Lahaye, J.; *Fuel* **2004**, 83, 2301-11.
164. Penton, Z.; *J. High Resolution Chromatogr.* **1992**, 15, 834.
165. Menéndez, J. C. F.; Sánchez, M. L. F.; Uría, J. E. S.; Martinez, E. F.; Sanz-Medel, A.; *Anal. Chim. Acta* **2000**, 415, 9-20.
166. Voice, T. C.; Kolb, Y. B.; *J. Chromatogr. Sci.* **1994**, 32,306
167. Hewitt, A. D.; *Environ. Sci. Technol.* **1998**, 32, 143.

168. McNair, H. M.; Schug, K. A.; Smith, J. H.; *Chromatography Perspectives* **2002**, May, 6.
169. Arthur, C. L.; Pawliszyn, J.; *Anal. Chem.* **1990**, 62, 2145.
170. Górecki, T.; Pawliszyn, J.; *Anal. Chem.* **1995**, 67, 3265.
171. Arthur, C. L.; Killiam, L. M.; Buchholz, K. D.; Pawliszyn, J.; *Anal. Chem.* **1992**, 64, 1960.
172. Arthur, C. L.; Killiam, L. M.; Motlagh, S.; Lim, M.; Potter, D. W.; Pawliszyn, J.; *Environ. Sci. Technol.* **1992**, 67, 600.
173. Wittkamp, B. I.; Tilotta, D.C.; *Anal. Chem.* **1995**, 67, 600.
174. Martos, P. A.; Saraulito, A.; Pawliszyn, J.; *Anal. Chem.* **1997**, 69, 402.
175. Riter, L. S.; Meurer, E.; Cotte-Rodriguez, I.; Eberlin, M. N.; Cooks, R. G.; *Analyst* **2003**, 128, 1119.
176. Stahl, D. C.; Tilotta, D. C.; *Environ. Sci. Technol.* **1999**, 33, 814.
177. Arthur, C. L.; Khllam, L. M.; Motiagh, S.; Lim, M.; Potter, D. W.; Pawliszyn, J.; *Environ. Sci. Technol.* **1992**, 26, 979.
178. Xiong, G.; Koziel, J. A.; Pawliszyn, J.; *J. Chromatogr. A* **2004**, 1025, 57.
179. Xiong, G.; Chen, Y.; Pawliszyn, J.; *J. Chromatogr. A* **2003**, 999, 43.
180. Liu, J.; Li, N.; Jiang, G.; Liu, J.; Jonsson, J. A.; Wen, M.; *J. Chromatogr. A* **2005**, 1066, 27.
181. Eisert, R.; Levsen, K.; *J. Chromatogr. A* **1996**, 733, 143.
182. Vasconcellos, P. C.; Artaxo, P. E.; Ciccio, P.; Cecinato, A.; Brancaloni, E.; Frattoni, M.; *Quím. Nova* **1998**, 21,385.
183. Doong, R. A.; Chang, S. M.; Sun, Y. C.; *J. Chromatogr. A* **2000**, 879, 177.
184. Page, B. D.; Lacroix, G.; *Chromatogr. A* **1997**, 757, 173.
185. Poon, K.; Lam, P. K. S.; Lam, M. H. W.; *Anal. Chim. Acta* **1999**,396, 303.
186. Potter, D. W.; Pawliszyn, J.; *Environm. Sci. Technol.* **1994**, 28, 298.
187. King, A. J.; Readman, J.W.; hou, J. L.; *Environ. Geochem. Health* **2003**, 25,69.
188. Vrana, B.; Mills, G. A.; Allan, I. J.; Dominiak, E.; Svensson, K.; Knutsson, J.; Morrison, G.; Greenwood, R.; *Trends in Analytical Chemistry* **2005**, 24, 845.
189. Bierwagen, B. G.; Keller, A. A.; *Environ. Toxicol. Chem.* **2001**, 20, 1625.
190. Achfen, C.; Kolb, A.; Puttmann, W.; *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* **2001**, 371, 519.
191. Piazza, F.; Barbieri, A.; Violante, F. S.; Roda, A.; *Chemosphere* **2001**, 44, 539.
192. Gaines, R. B.; Ledford, E. B.; Stuart, J. D.; *Journal of Microcolumn Separations* **1998**, 10, 597.
193. Stuart, J. D.; Caporuscio, C. A.; Capulon, C. P.; Warner, B; *Water Environment Laboratory Solutions* **2004**, 11, 7.
194. Zhang, Z.; Yang, M. J.; Pawliszyn, J.; *Anal. Chem.* **1994**, 66, 844A.
195. www.brechbuehler.ch/itex-mode.205.0.html, acessado em 10 de julho de 2008.
196. Kimura, N.; Omata, K.; Kiga, T.; Akano, S.; Shikisima, S.; *Energy Convers. Manage.* **1995**, 36, 805.
197. Hainsworth, D.; Pourkashanian, M.; Richardson, P.; Rupp, J. L.; Williams, A.; *Fuel* **1995**, 75, 393.
198. Gentizis, T.; *Int. J. Coal Geol.* 2000, 43, 287-305.

199. Kapteijn, F.; Rodriguez-Mirasol, J.; Moulijn, J. A.; *Appl. Catal. B* **1996**, 9, 25.
200. Moulijn, J. A.; Van Leeuwen, P. W. N. M.; Van Santen, R. A.; *Catalysis. An integrated approach to homogeneous and industrial catalysis*. 1993, Elsevier Science.
201. Pinna, F.; *Catal. Today* **1998**, 41, 129-137.
202. Brinker, C. K.; Scherer, G. W.; *Sol-gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing* Academic, Press:Uk, 1990.
203. Schman, J. H.; Stoeckenius, W.; Prince, L. M.; *J. Phys. Chem.* **1959**, 63, 1677.
204. Schwuger, M. J.; Stickdorn, K.; *Chem. Rev.* **1995**, 95, 849-64.
205. Wallin, M.; Cruise, N.; Klement, U.; Palmqvist, A.; Skoglundh, M.; *Colloids and Surfaces A* **2004**, 218, 27-35.
206. <http://forum.ptmotores.net/viewtopic.php?t=9>, acessado em 10 de julho de 2008.
207. Miyoshi, M.; Tanizawa, T.; Takahashi, N.; Kasahara, K.; *Toyota Technic Review* **1995**, 40, 21.
208. Kreuzer, T.; Lox, E. S.; Lindner D.; Leyrer, J.; *Catal. Today* **1996**, 29, 17-27.
209. Medhekar, V.; Balakotaiah, V.; Harold, M. P.; *Catal. Today* 2007, 121, 226-36.
210. Iwamoto, M.; Hamada, H.; *Catal. Today* **1991**, 10, 57.
211. Iwamoto, M.; Tahiro, H.; *Catal. Today* **1994**, 22,5.
212. Cheung, T.; bahargava, S. K.; Hobbday, M.; Foger, K.; *J. Catal.* **1996**, 158, 301.
213. Shelef, M.; *Chem. Rev.* **1995**, 95, 209.
214. Li, Y.; Armor, J. N.; *Appl. Catal. B* **1992**, 1, 221.
215. Yogo, K.; Ilara, M.; tanaka, S.; Hishiki, L.; kikuchi, E.; *Chem. Lett.* **1992**, 1025.
216. Shimizu, K.; Maesshina, H.; Satsuma, A.; Hattori, T.; *Appl. Catal. B* **1998**, 18,163.
217. Ueda, A.; Oshima, T.; Haruta, M.; *Appl. Catal. B* **1997**, 12, 81.
218. Obuchi, A.; Ohi, A.; Nakamura, M.; Ogata, A.; Mizuno, K.; Obuchi, H.; *Appl. Catal. B* **1993**, 2, 71.
219. Burch, R.; Watling, T. C.; *Appl. Catal. B* **1997**, 13.1.
220. Tanaka, T.; Yokota, K.; Isomora, N.; Dóí, H.; Sugiura, M.; *Appl. Catal. B* **1998**, 16, 199.
221. Miyadera, T.; Yoshida, K.; *Chem.Letter* **1993**, 1483.
222. Miyadera, T.; *Appl. Catal. B* 1993, 2, 199.
223. Sumiya, S.; Saito, M.; He, H.; Feng, Q. C.; Takezawa, N.; Yoshida, K.; *Catal. Lett.* **1998**, 50,87.
224. Shimuzu, K.; Kawabata,, H.; Satsuma, A.; Hattori, T.; *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 5240.
225. Lombardo, E. A.; Sill, G.A.; d'Itri, J. L.; Hall, W. K.; *J. Catal.* **1998**, 173, 440.
226. Obuchi, a.; Wogerbauer, C.; Koppel, R.; Baiker, A.; *Appl. Catal. B* **1998**, 19,9.
227. Poignant, F.; Saussey, J.; Lavalley, J. C.; Mabilon, G.; *Catal. Today* **1996**, 29, 93.
228. Smith, J.; Phillips, J.; Graham, A.; Steele, R.; Redondo, A.; Coons, J.; *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 9157.
229. Bosch, H.; Janssen, F.; *Catal. Today* **1998**, 2, 369.
230. Sumiya, S.; he, H.; Abe, A.; Takezawa, N.; Yoshida, K.; *J Chem. Soc. Faraday Trans.* **1998**, 94, 2217.
231. Konsolakis, M.; Yentekakis, I. V.; *J. Catal.* **2001**, 198, 142.

232. Shibata, J.; Shimizu, K. I.; Satsuma, A.; Hattori, T.; *Appl. Catal. B* **2002**, 37, 197.
233. Iliopoulou, E. F.; Evdou, A. P.; Lemonidu, A. A.; Vasalos, I. A.; *Appl. Catal. A* **2004**, 274, 179.
234. Arve, K.; Klingstedt, F.; Eranen, K.; Warna, J.; Lindofors, L. E.; Murzin, D.Y.; *Chem. Eng. J.* **2005**, 107, 215.
235. Sobczak, I.; Ziolk, M.; Nowacka, M.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, 78, 103.
236. Chen, S. C.; Kawi, S.; *Appl. Catal. B* **2003**, 45, 63.
237. Yentekakis, I. V.; Tellou, V.; Botzolaki, G.; Rapakousios, I. A.; *Appl. Catal. B* **2005**, 56, 229.
238. Cordoba, L. F.; Sachtler, W. H.M.; Correa, C. M.; *Appl. Catal. B* **2005**, 56, 269.
239. Joubert, E.; Courtis, X.; Marecot, P.; Duprex, D.; *Appl. Catal. B* **2006**, 64, 103.
240. Maunula, T.; Ahola, J.; *Appl. Catal. B* **2000**, 26, 173.
241. Tran, D.; Aardahl, C. L.; Rappe, K. G.; Park, P. W.; Boyer, C. L.; *Appl. Catal. B* **2004**, 48, 155.
242. Haj, K. O.; Ziyade, S.; Ziyad, M.; Garin, F.; *Appl. Catal. B* **2002**, 37, 49.
243. Shibata, J.; Shimizu, K.; Satokawa, S.; Satsuma, A.; Hattori, T.; *Chem. Phys.* **2003**, 5, 2154.
244. Brosius, R.; Arve, K.; Groothaert, M. H.; Martens, J. A.; *J. Catal.* **2005**, 231, 344.
245. Shimizu, K.; Shibata, J.; Satsuma, A.; *J. Catal.* **2006**, 239, 402-409.
246. Burch, R.; *Catal. Rev.* **2004**, 46, 271.
247. Satokawa, S.; *Chem. Lett* **2000**, 294.
248. Ueda, A.; Haruta, M.; *Appl. Catal. B* **1998**, 18, 115.
249. He, H.; Yu, Y.; *Catal. Today* **2005**, 100, 37.
250. Yu, Y.; He, H.; Feng, Q.; Gao, H.; Yang, X.; *Appl. Catal. B* **2004**, 49, 159.
251. Yu, Y.; He, H.; Feng, Q.; *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 3090.
252. Satterfield, C. N.; *Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice*, Krieger Publishing Company, 2nd ed, Malabar: Florida, 1996.
253. NBR 9616, Produtos de Petróleo-Determinação das propriedades de destilação, 1998.
254. ASTM, American Society for Testing and Material, ASTM Committee of Standards, West Conshohocken, Standard Test Method for Vapor Pressure of Gasoline, ASTM D 4953.
255. ASTM, American Society for Testing and Material, ASTM Committee of Standards, West Conshohocken, Standard Test Method for Density and Relative of Liquids by Digital Density Meter, ASTM D 4052, 1996.
256. Kosow, I. L.; *Máquinas eléctricas e transformadores* Globo: São Paulo, 2000.
257. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Resolução ANP N°6, de 24.2.2005-DOU-25.2.2005, Regulamento Técnico ANP N°2/2005.
258. Celik, M. B.; *Appl. Thermal Engineering* **2008**, 28, 396.
259. Yukset, F.; Yukset, B.; *Renewable Energy* **2004**, 29, 1181.
260. Richter, M.; Bentrup, U.; Eckelt, R.; Schneider, M.; Pohl, M.; Fricke, R.; *Appl. Catal. B* **2004**, 51, 261.

261. Szailer, T.; Kwak, J. H.; Hanson, J. C. ; Peden, C. H. F.; Szanyi, J.; *J. Catal.* **2006**, 239, 51.
262. Cónsul, J. M. D.; *Redução catalítica seletiva de óxidos de nitrogênio com propeno sobre catalisadores de prata em condições em excesso de oxigênio. Dissertação de mestrado.* Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Instituto de Química, Porto Alegre, Brasil, 2001.
263. Breen, J. P.; Burch, R.; *Top. Cat.* **2006**, 39, 53.
264. Sazama, P.; Capek, L., Drobna, H.; Sobalik, Z.; Dedecek, J.; Arve, K.; Wichterlova, B.; *J. Catal.* **2005**, 232, 302.
265. Shibata, J.; Takada, Y.; Shichi, A.; Satokawa, S.; Satsuma, A.; Hattori, T.; *J. Catal.* **2004**, 222, 368.
266. Yang, R. T.; Tharappiwattananon, N.; Long, R. Q.; *Appl. Catal. B* **1998**, 19, 289.
267. Bulanek, R.; Wichterlova, B.; Sobalik, Z.; Tichy, J.; *Appl. Catal. B* **2001**, 31, 13.
268. Sarkany, J.; Dítri, J. L.; Sachtler, W. M. H.; *Catal. Lett.* **1992**, 16, 241.
269. Li, W.; Sirilumpen, M.; Yang, R. T.; *Appl. Catal. B* **1997**, 11, 347.
270. Burch, R.; Sullivan, J. A.; Watling, T. C.; *Catal. Today* **1998**, 42, 13.
271. Burch, R.; Watling, T. C.; *Appl. Catal. B* **1998**, 17, 131-9.
272. Burch, R.; Fornasiero, P.; Watling, T. C.; *J. Catal.* **1998**, 176, 204.
273. Burch, R.; Coleman, M. D.; *Appl. Catal. B* **1999**, 23, 215.
274. Yokota, K.; Fukui, M.; Tanaka, T.; *Appl. Surf Sci* **1997**, 273, 121.
275. Martínez-Arias, A.; Conesa, J. C.; Fernández-García, M.; Anderson, J. A.; *Supported Metals in Vehicle Emission Control*, 1990.
276. Silberova, B.; Burch, R.; Goguet, A.; Hardacre, C.; Holmen, A.; *J. Catal.* **2003**, 219, 206.

Anexos

ANEXO A - TEMPOS DE RETENÇÃO E ÍNDICE DE RETENÇÃO DA AMOSTRA PADRÃO NAFTA

Composto	Tempo de retenção	Índice de Retenção
n-butano	6.195	400
isopentano	7.199	465
n-pentano	7.744	500
ciclopentano	9.864	552
2,3-dimetilbutano	9.929	554
2-metilpentano	10.108	558
3-metilpentano	10.812	576
n-hexano	11.794	600
metilciclopentano	13.659	619
2,4-dimetilpentano	13.974	622
benzeno	15.674	640
3,3-dimetilpentano	16.253	646
ciclohexano	16.591	649
2-metilhexano	17.602	659
2,3-dimetilpentano	17.753	661
1,1-dimetilciclopentano	18.016	664
3-metilhexano	18.552	669
1-trans-3-dimetilciclopentano	19.219	676
1-cis-3-dimetilciclopentano	19.541	679
3-etilpentano	19.861	683
n-heptano	21.556	700
3-etil-2-penteno	22.662	707
metilciclohexano	24.056	716
1,1,3-trimetilciclopentano	24.509	719
2,2-dimetil-cis-3-hexeno	25.184	723
2,4,4-trimetil-2-penteno	25.692	727
etilciclopentano	26.020	729
2,5-dimetilhexano	26.279	730
4-metil-1-ciclohexeno	26.690	733
4-metilciclohexano	27.015	735
3,4-dimetil-1-hexeno	28.108	742
2,3,4-trimetilpentano	29.063	748
tolueno	29.396	750
2,3-dimetilhexano	30.305	756
2-metilheptano	31.394	763
1-metilciclohexeno	31.615	765
3-metilheptano	32.619	771
1-cis-3-dimetilciclohexano	32.933	773
2-metil-1-hepteno	33.770	778
1-octeno	35.025	786
1,1-metiletilciclopentano	35.479	789
2,2,4-trimetilhexano	35.767	791
n-octano	37.129	800
2,2-dimetilheptano	40.953	817
1,3-octadieno	41.226	818
2,2-dimetil-3-etilpentano	41.679	820
1,4-dimetilciclohexano	41.965	821
2,4-dimetilheptano	42.473	824
cis,cis,cis-1,3,5-trimetilciclohexano	42.983	826
2,4-dimetilheptano	43.700	829
cis-1,3,5-trimetilciclohexeno	44.273	832
1,1,3-trimetilciclohexano	45.452	837
2,5-dimetilheptano	46.025	839
2,2,3,3-tetrametilpentano	47.377	845
2,6-dimetilheptano	47.594	846
etilbenzeno	48.002	848
cis,trans,trans-1,2,4-trimetilciclohexano	48.391	850
2,3,3,4-tetrametilpentano	49.245	854
m-xileno	49.911	857
p-xileno	50.183	858

Composto	Tempo de retenção	Índice de Retenção
4-metiloctano	51.781	865
2-metiloctano	52.514	868
3-metiloctano	54.221	876
cis,trans,cis-1,2,4-trimetilciclohexano	54.487	877
o-xileno	54.800	878

1,1,2-trimetilciclohexano	55.070	879
cicloocteno	56.774	887
1,3-ciclooctadieno	57.731	891
n-nonano	59.716	900
3,3,5-trimetilheptano	62.473	914
ciclooctano	63.188	917
2,4-dimetiloctano	64.150	922
1,5-ciclooctadieno	64.852	925
2,6-dimetiloctano	65.303	928
2,3,5-trimetilheptano	65.953	931
n-butilciclopentano	66.553	934
3,3-dimetiloctano	67.517	938
3,6-dimetiloctano	68.503	943
3-metil-5-etilheptano	68.868	945
1-metil-3-etilbenzeno	69.884	950
1-metil-4-etilbenzeno	70.524	953
1,3,5-trimetilbenzeno	70.876	955
3,3,4-trimetilheptano	71.360	957
2,3-dimetiloctano	72.051	961
5-metilnonano	72.457	963
1-metil-2-etilbenzeno	72.751	964
1-etil-2-metilbenzeno	73.622	968
2-metilnonano	73.891	970
3-etiloctano	74.369	972
3-metilnonano	74.789	974
1,9-decadieno	75.450	977
1,2,4-trimetilbenzeno	76.290	982
ter-butilbenzeno	76.646	983
cis-hidroindan	77.062	985
n-decano	80.032	1000
1,2,3-trimetilbenzeno	80.401	1003
1-metil-3-isopropilbenzeno	80.887	1007
sec-butilciclohexano	82.647	1021
d-limoneno	83.404	1027
dipenteno	83.747	1030
1-metil-3-n-propilbenzeno	84.921	1039
1,4-dietilbenzeno	85.407	1043
n-butilbenzeno	86.177	1049
trans-decahidronaftaleno	88.099	1065
1-metil-2-n-propilbenzeno	88.538	1068
1,3-dimetil-4-etilbenzeno	89.255	1074
n-undecano	92.515	1100
n-dodecano	102.301	1200

**ANEXO B - ÍNDICES DE RETENÇÃO E PORCENTAGEM MOLAR
DA GASOLINA BASE (GB)**

Composto	Índice de retenção	Porcentagem Molar (%)
n-butano	400	1,89
Isopentano	465	7,20
n-pentano	500	4,07
2,2-dimetilbutano	525	0,40
Ciclopentano	552	0,94
2,3-dimetilbutano	554	1,47
2-metilpentano	558	1,67
3-metilpentano	576	0,72
n-hexano	600	0,82
Metilciclopentano	619	0,60
2,4-dimetilpentano	622	1,41
Benzeno	640	0,17
Ciclohexano	649	0,28
2,3-di metilpentano	661	0,88
2,2,4-trimetilpentano	685	19,07
Metilciclohexano	725	0,13
1-cis-2-trans-4-trimetilciclopentano	729	2,70
2,5-dimetilhexano	730	2,93
2,3,4-trimetilpentano	745	7,90
Tolueno	748	8,80
2, 3-metiletilpentano	756	2,65
3-etilhexano	783	0,74
Etilbenzeno	837	1,29
1,3-dimetilbenzeno	845	5,28
1,4-dimetilbenzeno	846	2,31
1,2-dimetilbenzeno	868	4,01
n-propilbenzeno	945	0,56
1,3-metiletilbenzeno	953	3,30
1,4-metiletilbenzeno	955	1,53
1,3,5-trimetilbenzeno	961	2,17
1,2-metiletilbenzeno	968	1,06
1,2,4-trimetilbenzeno	982	7,97
1,2,3-trimetilbenzeno	1003	1,47
1-metil-3-n-propilbenzeno	1007	0,20
c12 (não identificado)		0,48