



Campus de São Carlos

**ESTUDO DA APLICAÇÃO DE
CONVERSORES CATALÍTICOS
PLATINA/PALÁDIO COMO AUXILIAR NO
PROCESSO DE CONTROLE DAS
EMISSÕES GASOSAS AUTOMOTIVAS**

KEYLL CARLOS RIBEIRO MARTINS

Orientador: Prof. Dr. Antonio Moreira dos Santos

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO



**ESCOLA DE ENGENHARIA
DE SÃO CARLOS**

ESTUDO DA APLICAÇÃO DE CONVERSORES CATALÍTICOS
PLATINA / PALÁDIO COMO AUXILIAR NO PROCESSO DE
CONTROLE DAS EMISSÕES GASOSAS AUTOMOTIVAS

Serviço de Pós-Graduação EESC/USP
EXEMPLAR REVISADO
Data de entrada no Serviço: 28.10.03
Ass.: *Keyll*

Keyll Carlos Ribeiro Martins

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Moreira dos Santos

DEDALUS - Acervo - EESC



31100043583

São Carlos
2003

Class.	TESE-EESC
Cutt.	3408
Tombo	T243/03
Sysno	1327289

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento
da Informação do Serviço de Biblioteca - EESC/USP

M386e

Martins, Keyll Carlos Ribeiro

Estudo da aplicação de conversores catalíticos
platina/paládio como auxiliar no processo de controle
das emissões gasosas automotivas / Keyll Carlos
Ribeiro Martins. -- São Carlos, 2003.

Dissertação (Mestrado) -- Escola de Engenharia de
São Carlos-Universidade de São Paulo, 2003.

Área : Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Moreira dos Santos.

1. Conversor catalítico.
2. Emissões da exaustão.
3. Controle das emissões.
4. Eficiência catalítica.
5. Perda de carga. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO


Candidato: Licenciado **KEYLL CARLOS RIBEIRO MARTINS**

Dissertação defendida e julgada em 30-06-2003 perante a Comissão Julgadora:



Prof. Dr. **ANTONIO MOREIRA DOS SANTOS (Orientador)**
(Escola de Engenharia de São Carlos/USP)

Aprovado




Prof. Dr. **SÉRGIO RODRIGUES FONTES**
(Escola de Engenharia de São Carlos/USP)

APROVADO



Prof. Dr. **LEÔNIDAS HILDEBRAND JÚNIOR**
(Universidade Bandeirante de São Paulo/UNIBAN)

Aprovado.



Prof. Dr. **JONAS DE CARVALHO**
Coordenador do Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Mecânica



Profª. Assoc. **MARIA DO CARMO CALIJURI**
Presidente da Comissão de Pós-Graduação

Dedico este Trabalho

Aos meus pais Antonio Soares Martins e Maria Aurea Ribeiro Martins pelo sacrifício e por não medirem esforços, quando se tratava da educação de seus filhos, pois sem esta concepção seria impossível a realização deste trabalho.

A minha amada esposa Lídia pela compreensão, apoio, carinho e contribuição sempre presentes nas horas necessárias. E ao meu filho Felipe Gabriel pela alegria transmitida que muito ajudou a minha auto estima.

Aos meus irmãos Maria Celeste, Maria da Conceição, Carlos Augusto e Claudia Cristina pelo companheirismo e alegria de nossas convivências. E em especial a Maria Cristina pela presteza e gratidão em servir nos momentos de precisão.

A Waldelice de Olinda pela atenção e amizade.

Aos amigos Maria do Carmo, Marina e Silva pelo apoio e palavras de incentivo que muito ajudaram a transformar aqueles momentos em verdadeiras lições de vida

A Lurdimar, José Raimundo, Roberto e Jurandir pelos momentos de alegria que foram importantes na superação das dificuldades.

A Mariazinha, Creuza e Joelson pelo exemplo de solidariedade, demonstrado ao meu pai, que muito me confortou neste momento de ausência.

Agradecimentos.

Ao professor Dr. Antonio Moreira dos Santos pelos conhecimentos transmitidos na elaboração deste trabalho.

À CNPq pela bolsa concedida e pelo financiamento do Projeto CNPq nº 460283/01-4 que permitiu a compra dos catalisadores, dos combustíveis e a montagem experimental.

Ao Centro Federal de Educação Tecnológica do Maranhão e aos meus colegas de departamento que permitiram o meu afastamento para realização do programa.

Aos professores Dr. Sergio R. Fontes, Dr. Josmar Davilson Pagluiso, Dr. Luis Carlos Passarini, Dr. Fernando Milioli, Dr. Paulo Selegim Júnior, Dr. Geraldo Lombardi e ao Dr. José Maria Saiz Jabardo.

Aos técnicos Roberto Lourenço, Roberto Vieira, Jorge Nicolau, Luchese, Elio e Donizete.

Aos companheiros de trabalho Marcelo Ferreira, Manoel Costa, Julio Lindo, Valdir, Fabio, Carlos Regattieri, Deodora, Erica, Kelen, Gisleine, Karina, Fabiana, Felipe, Adriano, Rodrigo, Márcio, Luben, Marcelo Feitosa, Cecília, Gustavo e Lucio pela agradável convivência. E em especial a José Antonio da Silva pelas longínquas discursões que muito contribuíram para consumação deste trabalho.

Sumário

Lista de Figuras.....	i
Lista de Tabelas.....	iv
Lista de Abreviaturas e Siglas.....	v
Lista de Símbolos.....	vi
Resumo.....	ix
Abstract.....	x
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1. As Emissões da Exaustão Automotiva.....	5
3.2. Os Efeitos das Emissões Automotivas sobre a Saúde Humana.....	6
3.3. Combustíveis e Combustão.....	7
3.4. Sistemas de Controle das Emissões Veiculares.....	12
3.4.1 - Controle da Razão Ar-Combustível.....	14
3.4.2 - Controle do Ponto de Ignição e do Consumo de Combustível.....	16
3.4.3 - Sistema de Recirculação dos Gases de Exaustão.....	19
3.4.4 - Conversores Catalíticos.....	22
3.5 – Reações Químicas no Catalisador.....	24

3.6 – Taxa das Reações Químicas no Catalisador.....	25
3.7 – Aperfeiçoamento Tecnológico dos Conversores Catalíticos.....	27
3.8 - Tipos de Conversores Catalíticos.....	31
3.9 – Eficiência Catalítica.....	35
3.10 - Desativação do Conversor Catalítico.....	36
3.10.1 – Desativação Térmica.....	36
3.10.2 – Desativação Química.....	37
4. PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTO.....	39
4.1 – Avaliação Analítica do Escoamento do Gás através do Conversor Catalítico.....	39
4.1.1 – Características Dimensionais e Perda de Carga do Conversor Catalítico	39
4.2 – Ensaio Dinamométrico.....	48
4.3- Cálculo do Fator de Excesso de Ar.....	52
5. CONSTRUÇÃO EXPERIMENTAL.....	60
5.1 – Descrição da Bancada de Testes.....	60
6. RESULTADOS EXPERIMENTAIS.....	67
6.1 – Perda de Carga no Catalisador.....	67
6.2 – Efeito do Catalisador na Potência e Consumo Específico de Combustível no MCI.....	68
6.3 – As Emissões da Exaustão na Entrada e Saída do Conversor Catalítico	71
6.4 – As Emissões de Monóxido de Carbono e Hidrocarbonetos na Saída do Catalisador segundo as Normas Estabelecidas pelo PROCONVE 1997.....	73

6.5 – O Efeito da Vazão dos Gases de Exaustão na Eficiência do Catalisador.....	75
6.6 – Influência da Variação do Ponto de Ignição na Potência e Consumo Específico de Combustível do MCI com Catalisador.....	76
6.7 – Os Efeitos da Variação do Ponto de Ignição nas Emissões da Exaustão através do Conversor Catalítico.....	78
7. CONCLUSÃO.....	82
7.1 – Sugestões de Futuros Trabalhos.....	83
ANEXO A.....	84
ANEXO B.....	85
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	86

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: As variações das emissões de exaustão com relação ao fator de excesso de ar.....	16
Figura 2: A influência do fator fator de excesso de ar (λ) e do ponto de ignição (α_z) sobre o consumo de combustível.....	17
Figura 3: A influência do fator fator de excesso de ar (λ) e do ponto de ignição (α_z) sobre a emissão de hidrocarbonetos (HC).....	18
Figura 4: A influência do fator fator de excesso de ar (λ) e do ponto de ignição (α_z) sobre a emissão de óxido de nitrogênio (NOx).....	18
Figura 5: A influência do fator fator de excesso de ar (λ) e do ponto de ignição (α_z) sobre a emissão de monóxido de carbono (CO).....	19
Figura 6: Diagrama de recirculação dos gases de exaustão	20
Figura 7: Influência do sistema de recirculação dos gases nas emissões de exaustão e no consumo específico de combustível.....	21
Figura 8: Conversores catalíticos tipo pallet e colméia monolítica cerâmica ou metálica.....	22
Figura 9 Sistemas catalíticos.....	28
Figura 10: Tipos de seletividade com peneiras moleculares.....	34
Figura 11: Eficiência do conversor catalítico em relação a razão estequiométrica ar-combustível.....	36

Figura 12: Variações da pressão e velocidade de escoamento do gás no difusor e bocal do monólito.....	40
Figura 13 - Dimensões do catalisador desativado “A” ...	41
Figura 14 - Dimensões do catalisador “B”	41
Figura 15 – Dimensões de uma célula do monólito.....	43
Figura 16 - Coeficientes de perda na entrada e saída de canais.....	46
Figura 17 - Diagrama do coeficiente de recuperação de pressão, (Cp).....	47
Figura 18 - Diagrama Esquemático da Bancada Experimental.....	61
Figura 19 – Bancada Experimental.....	62
Figura 20 - Tomadas de temperatura e pressões na entrada e saída do catalisador.....	63
Figura 21 - A serpentina à esquerda e os dois filtros à direita servem para retenção do condensado.	64
Figura 22 - Painel de controle do dinamômetro, analisador de gases, computador com registro de temperaturas e ao fundo bancada dinanométrica.....	66
Figura 23 - Perda de carga experimental e calculada do catalisador Pt/Pd.....	68
Figura 24 – Potência do MCI sem e com Aplicação dos Conversores Catalíticos.....	70
Figura 25 – Consumo Específico de Combustível do MCI sem e com Aplicação dos Conversores Catalíticos.....	70
Figura 26 – Rendimento Global do MCI sem e com Aplicação do Catalisador “B”.....	71

Figura 27 – Emissões de THC na entrada e saída do conversor catalítico.....	72
Figura 28 - Emissões de CO na entrada e saída do conversor catalítico.....	72
Figura 29 - Emissões de NOx na entrada e saída do conversor catalítico.....	73
Figura 30 – Emissões de THC na saída do catalisador em relação às normas do PROCONVE 1997.....	74
Figura 31 - Emissões de CO na saída do catalisador em relação às normas do PROCONVE 1997.....	75
Figura 32 - Eficiência do Catalisador em relação à Vazão dos Gases da Exaustão.....	76
Figura 33 – Potência e Consumo Específico de Combustível do MCI em relação à Variação do Ponto de Ignição.....	77
Figura 34 –Emissões de THC na entrada e saída do catalisador com Variação do Ponto de ignição do MCI.....	79
Figura 35 –Emissões de CO na entrada e saída do catalisador com variação do ponto de ignição do MCI.....	79
Figura 36 –Emissões de NOx na entrada e saída do catalisador com variação do ponto de Ignição do MCI.....	80
Figura 37 -Curva de pressão na câmara de combustão com pontos de ignição diferentes.	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades dos etanóis anidro e hidratado.....	8
Tabela 2: Impacto de tecnologias veiculares sobre o controle de emissões de exaustão para veículos leves movidos a gasolina.....	13
Tabela 3: Limites máximos para as emissões da exaustão de passeio.....	14
Tabela 4: Coeficiente de perdas (K) para contrações graduais: dutos redondos e retangulares.....	48
Tabela 5: Planejamento do ensaio sem aplicação do conversor catalítico no MCI.....	49
Tabela 6: Planejamento de experimentos do MCI com aplicação do catalisador “A” sem alterar a configuração normal do motor.....	50
Tabela 7: Planejamento de experimentos do MCI com aplicação do variando o fator de excesso de ar e do ponto de ignição.....	51
Tabela 8 – Indica as fórmulas químicas e as massas moleculares dos gases e misturas gasosas mais utilizadas nos cálculos de combustão.....	54

Lista de Abreviaturas e Siglas

INPM – Instituto Nacional de Pesos e Medidas

PROCONVE – Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores

CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente

GL – graus alcoólico em volume

SGCE – software gerenciador da central eletrônica

Lista de Símbolos

THC	- Total de Hidrocarbonetos
CO	- Monóxido de carbono
HC	- Hidrocarbonetos
NO _x	- Óxidos de nitrogênio
NO	- Óxido nítrico
NO ₂	- Dióxido de nitrogênio
SO ₃	- Trióxido de enxofre
N ₂ O	- Óxido nítrico
Al ₂ O ₃	- Óxido de alumínio
CuO	- Óxido de cobre
ZnO	- Óxido de zinco
NiO	- Óxido de níquel
Pt	- Platina
Pd	- Paládio
Rh	- Ródio
Ce	- Cério
La	- Lantânio
Ni	- Níquel
λ	- Fator de excesso de ar ou lambda
A/C	- Razão ar-combustível
EGR	- Recirculação dos gases de exaustão
T ₁	- Termopar (1) - Temperatura de arrefecimento d'água
T ₂	- Termopar (2) - Temperatura do óleo do motor
T ₃	- Termopar (3) - Temperatura no coletor de escape
T ₄	- Termopar (4) - Temperatura do ar de admissão no bocal
T ₅	- Termopar (5) - Temperatura na entrada do catalisador
T ₆	- Termopar (6) - Temperatura na saída do catalisador

P_1	- Tomada de Pressão (1) na entrada do catalisador
P_2	- Tomada de Pressão (2) na saída do catalisador
PC_1	- Microcomputador com software gerenciador da central eletrônica
PC_2	- Microcomputador que ilustra os valores dos termopares
M	- Massa molar
M_T	- Massa molar total
O_o	- Quantidade mínima de oxigênio
V_1	- Engate rápido $\frac{3}{4}$ " na entrada do catalisador
V_2	- Engate rápido de $\frac{3}{4}$ " na saída do catalisador
MCI	- Motor de combustão interna
$COHb$	- Carboxihemoglobina
O_2Hb	- Oxihemoglobina
$NF-kB$	- Fator nuclear kappa B
U_s	- Voltagem do sensor
U_v	- Válvula de controle da voltagem
ng	- nanograma
$PGEs$	- Elementos do grupo platina
C	- Largura da célula do monólito
t	- Espessura da parede do monólito
L	- Comprimento da célula do monólito
OFA	- Área frontal aberta
N	- Densidade da célula
ΔP	- Perda de carga
f	- Fator de atrito
ρ	- Densidade
U	- Velocidade de escoamento do gás
A	- Reagentes HC, CO ou NOx.
N_A	- Número de moles do reagente A
V	- Volume do monólito

Re	- Número de Reynolds
T _w	- Força de cisalhamento na parede
k	- Constante de velocidade
C _A	- Concentração do reagente A
R ₁ , R ₂ , R ₃	- Taxas de reação
G ₁ , G ₂ , G ₃	- Fatores de inibição
Ka _i	- Constante de adsorção
ΔH	- Calor de adsorção
E _i	- Energia de ativação
A _i	- Fator de atividade
η _{cat}	- Eficiência catalítica
DNA	- Ácido dextrorribonucléico
dp ₁	- Perda de carga na entrada do catalisador (tubo liso)
dp ₂	- Perda de carga no difusor
dp ₃	- Perda de carga na entrada do canal do monólito
dp ₄	- Perda de carga na entrada na colméia
dp ₅	- Perda de carga na saída do canal do monólito
dp ₆	- Perda de carga no bocal
dp ₇	- Perda de carga na saída do catalisador (tubo liso)
dp _{C c/ cat "A"}	- Perda de carga calculada com catalisador "A"
dp _{C c/ cat "B"}	- Perda de carga calculada com catalisador "B"
dp _{E c/ cat "A"}	- Perda de carga experimental com catalisador "A"
dp _{E c/ cat "B"}	- Perda de carga experimental com catalisador "B"
P. c/ cat "A"	- Potência com catalisador "A"
C. c/ cat "A"	- Consumo específico com catalisador "A"

RESUMO

MARTINS, K.C.R. (2003). Estudo da Aplicação de conversores catalíticos platina/paládio como auxiliar no processo de controle das emissões gasosas automotivas. São Carlos, p.90, 2003. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

Este trabalho de pesquisa visa estudar o processo de formação das emissões gasosas num motor de combustão interna movido à álcool e analisar os fatores que contribuem para o controle dessas emissões em níveis estabelecidos pela legislação. Especial atenção foi dada à aplicação de conversores catalíticos platina/paládio como auxiliar no processo de controle das emissões gasosas automotivas. Foram realizados ensaios dinâmicos de um motor de combustão interna para analisar as emissões e o controle destas, em condições operacionais, em função da razão ar-combustível, ponto de ignição e rotação. O conversor catalítico contribuiu para redução de mais de 80% das emissões gasosas danosas à saúde, quando o motor operava em condições estequiométricas. Observou-se a necessidade de desenvolver o sistema de admissão e descarga do motor para receber o catalisador sem que este cause redução considerável à queda da eficiência volumétrica do motor.

Palavras-chaves: conversor catalítico; emissões da exaustão; controle das emissões; eficiência catalítica; perda de carga.

ABSTRACT

MARTINS, K.C.R. (2003). Study of Application of Catalytic Converters Platin/Palladium with Auxiliary in the Control Process of Emission Gas Automotives. São Carlos, p.88.2003. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo.

This work of research aim analyzes process of formation of gas emissions in alcohol internal combustion engines and analyses factors that contribute to control those emissions in level established by legislation. Special attention was faced application of catalytic converters platin / palladium with auxiliary in the process of control emissions gas automotives. Assays dynamometric were realized of to analyses emission and control them, in conditions operation ales, in function of air-fuel ratio, point of ignition and rotation the catalytic converters contribute to reduction more of 80% of emissions gas that cause damage health, when observed that necessity of develop system of admission and exhaust of engines to receive catalyts out that provocate reduction considerable decrease of efficiency volumetric of engines.

Keywords: catalytic converters, exhaust emission, emission control, catalytic efficiency, pressure drop.

1 – INTRODUÇÃO

A poluição do ar é um acontecimento inevitável, estabelecida durante a produção de bens em nossa vida moderna nos grandes centros urbanos. Quando determinadas substâncias no ambiente atmosférico alteram as concentrações normais de gases da troposfera, dá-se início à poluição atmosférica. Segundo Wylen (1993) uma combinação de diferentes gases constitui nossa atmosfera, considerada normal quando praticamente todo o seu volume apresenta uma composição de 78,10% de Nitrogênio, 20,95% de Oxigênio, 0,92% de Argônio e 0,03% de Dióxido de Carbono, além dos traços de outros elementos. Wark (1998) afirma que parte da poluição atmosférica tem origem nos processos de combustão incompleta das indústrias, fábricas e nos veículos automotores, que pioram intensamente os padrões de qualidade do ar.

A partir de 1948 foram realizados estudos da poluição do ar na área de Los Angeles nos Estados Unidos, comprovando que as emissões de gases dos automóveis contribuíam para um excessivo aumento da poluição do ar urbano. De acordo com Wark (1998) tal fonte é responsável pela concentração de poluentes emitidos na atmosfera, que acima dos níveis aceitáveis afetam diretamente o metabolismo celular. Os poluentes formados da combustão nos motores de combustão interna (MCI) são: monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos (HC), óxidos de nitrogênio (NOx), dióxidos de enxofre (SO₂), além de substâncias inofensivas como vapor d'água e dióxido de carbono (CO₂).

Wark (1998) afirma que em 1950 os carros novos emitiam quase 13g/mi de HC; 3,6g/mi de NOx e 87g/mi de CO. Por volta de 1996, padrões estipulados pelo governo federal dos Estados Unidos, limitavam as emissões de veículos novos para menos de 0,25g/mi de HC; 0,4g/mi de NOx e 3,4g/mi de CO, representando reduções percentuais de 98% HC; 90% NOx e 96% CO.

A necessidade de minimizar a presença destes poluentes na atmosfera contribuiu para o surgimento de programas que visassem o controle das emissões de exaustão automotiva, como o Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores (PROCONVE), criado pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), o qual incentiva o desenvolvimento tecnológico nacional tanto na engenharia automotiva, como em métodos e equipamentos para a realização de ensaios e medições de poluentes. A aplicação das normas do PROCONVE promoveu o melhoramento dos sistemas de exaustão automotiva, como por exemplo: o sistemas de controle eletrônico da razão ar-combustível; sistema de recirculação dos gases de exaustão; pesquisa de combustíveis alternativos, além da implantação de conversores catalíticos.

A combinação de combustíveis garante a minimização das emissões poluentes, como é o caso da adição de etanol anidro na gasolina que contribui para a redução das emissões de hidrocarbonetos e monóxido de carbono, porém favorece a elevação das emissões de aldeídos.

Bata e Roan (1989) estudaram o efeito da adição de etanol na gasolina sobre as emissões da exaustão de um motor Ford 2.3 L de 1978, operando sob condições normais. Eles observaram baixas emissões de hidrocarbonetos e uma diminuição de 40 a 50% na concentração de CO comparado ao combustível base. Por outro lado, as emissões de aldeídos aumentaram de 60-100% e as emissões evaporativas também aumentaram para a gasolina contendo etanol.

Stump et al. (1996) observou que uma redução geral nas emissões de hidrocarbonetos, monóxido de carbono, benzeno e 1,3-butadieno era conseguido com o uso do combustível etanol. E verificou que a maioria das emissões ocorria durante os primeiros 2 minutos de partida do motor.

Contudo, o tratamento das emissões poluentes se aprimorou com aplicação de sistemas catalíticos, representados pelos conversores catalíticos ou simplesmente catalisadores, os quais convertem quimicamente os poluentes CO, HC e NOx em emissões menos nocivas como dióxido de carbono, vapor d'água e nitrogênio. Estes sistemas catalíticos de controle das emissões veiculares dependem da razão

mássica de ar-combustível, velocidade dos gases de exaustão e da temperatura do catalisador.

Segundo Gunther e Kraus (1988) a estratégia de alterar a mistura ar-combustível para melhor atender a redução dos gases poluentes através dos conversores catalíticos causa conflitos, pois se a mistura passa de rica para estequiométrica ocorre uma redução nas emissões de CO e HC, porém os níveis de NOx aumentam.

2 – OBJETIVOS.

Este trabalho tem como objetivos:

- a) Estudar o processo de formação e controle das emissões gasosas no motor de combustão interna em função do fator de excesso de ar, temperatura, ponto de ignição.
- b) Analisar o comportamento de um motor de combustão interna, não desenvolvido com catalisador no sistema de exaustão, em função da aplicação de um conversor catalítico em diferentes regimes de funcionamento, em termos da potência, consumo específico de combustível, perda de carga e razão ar-combustível.
- c) Analisar os efeitos da ação catalítica nas emissões gasosas de um motor movido a etanol 92° INPM.

3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 –As Emissões da Exaustão Automotiva

As emissões da exaustão automotiva apresentam concentrações de óxido nítrico, hidrocarbonetos não queimados e monóxido de carbono quando ocorrem queimas incompletas de combustíveis nos cilindros dos motores de combustão interna em diferentes regimes de funcionamento, devido as regiões frias no cilindro onde a chama não propaga, ou ainda em altas temperaturas de combustão que favorece a oxidação das moléculas de nitrogênio. (Heywood, 1998).

Segundo Wark et al. (1999) o óxido nítrico (NO) é formado da combinação do nitrogênio com o oxigênio acima 1370°C, sendo que em operações normais ocorrem picos de temperatura na câmara de combustão superior a este valor. O dióxido de nitrogênio (NO₂) e o óxido nitroso (N₂O) são produzidos em pequenas escalas e praticamente desprezíveis

O monóxido de carbono (CO) resulta da oxidação incompleta do combustível sob condições de ar insuficiente. A formação de monóxido de carbono aumenta com a diminuição da razão ar-combustível.

Os hidrocarbonetos não queimados, diferentes do NO e CO, resultam da extinção da propagação da chama perto das paredes frias do cilindro. De acordo com Pouloupoulos (2001) as principais emissões da exaustão de hidrocarbonetos detectadas num motor movido a gasolina com adições de 3% a 10% de etanol foram: metano, hexano, etileno, acetaldeído, acetona, benzeno, 1,3-butadieno, tolueno, ácido acético e etanol. As adições de etanol no motor a gasolina favorecem a diminuição das emissões de CO e dos compostos aromáticas como o benzeno e tolueno. O metano e hexano são compostos alcanos, que contribuem ao efeito estufa. Os acetadeidos e acetona atuam na formação de fumaça fotoquímica e o ácido acético provoca um irritante odor.

3.2 – Os Efeitos das Emissões Automotivas sobre a Saúde Humana.

Diversos agentes tóxicos tem acesso livre aos nossos pulmões tais como: microorganismos patogênicos (víruses, bactérias), gases, particulados, fumaça e outros agentes químicos.

Bascom et al.(1996) afirma que a mortalidade por doenças respiratórias está associada à poluição atmosférica, ocorrendo também maior frequência de sintomas alérgicos e asma brônquica

De acordo com Dold et al. (1993) os estudos epidemiológicos demonstraram uma estreita relação entre asma e rinite com a intensidade de tráfego próximo as residências em regiões urbanas.

Os poluentes gasosos de origem veicular atuam como irritantes nas vias aéreas, lesam os tecidos, reduzindo a atividade ciliar, danificando o epitélio e aumentando sua permeabilidade, tornando-os mais vulneráveis às infecções virais e bacterianas e parecem modular a resposta imunológica (D'Amato et al, 1994). As células epiteliais respondem a ação oxidante dos poluentes pela ativação de fatores de transcrição, como o fator nuclear kappa B (NF-kB), resultando em aumento da transcrição de certos genes para certas citocinas, como as enzimas inflamatórias. (Barnes, 1995).

Segundo Wayne (1998) o monóxido de carbono é um gás incolor e sem odor, que em altas concentrações, acima de 750ppm, podem causar mudanças fisiológicas e patológicas. Os primeiros sinais e sintomas por envenenamento de CO são insuficiência respiratória, dor de cabeça, tontura, diminuição do raciocínio e falta de coordenação motora. Se a exposição ao CO persistir, podem aparecer náuseas, vômito e diarreia; como também arritmia cardíaca, edema pulmonar, perda de consciência e finalmente a morte. A hemoglobina tem uma afinidade para CO de aproximadamente 200 a 240 vezes sua afinidade para o oxigênio. Por esta razão, o monóxido de carbono é um venenoso inalante que priva o tecido do corpo de oxigênio necessário. A combinação de monóxido de carbono com hemoglobina pobre forma o carboxihemoglobina (COHb); a combinação

de oxigênio e hemoglobina pobre forma a oxihemoglobina (O₂Hb). A concentração de COHb no sangue é uma função da concentração de CO no ar respirado.

O dióxido de nitrogênio (NO₂) é um gás de cor avermelhada e odor irritante; quando inalado dissolve no soro aquoso da mucosa nasal onde forma rapidamente ácido nítrico, como mostra a seguinte equação:



A formação de ácido causa imediatamente irritação da mucosa das vias respiratórias e também nos olhos (conjuntivite). Os pulmões são afetados por tosse e reação broncoasmática. Em altas concentrações pode resultar em edema pulmonar e atingir a morte.

Alguns hidrocarbonetos não queimados produzem irritação nos olhos e na membrana da mucosa da garganta, além de possuírem um efeito narcótico, em parte carcinogênico. Os hidrocarbonetos contribuem para formação da chuva ácida e também reagem com os raios ultravioletas produzindo a fumaça fotoquímica.

3.3 - Combustíveis e Combustão.

Os combustíveis usados em veículos que possuem conversores catalíticos não devem conter em sua composição chumbo tetra-etila (aditivo da gasolina que funciona como antidetonante), excesso de enxofre (componente dos combustíveis), fósforo (aditivo do óleo lubrificante) devido ao risco de danificar o catalisador, e provocar a desativação química, e conseqüente, perda da atividade catalítica. Desde janeiro de 1989, toda gasolina produzida no Brasil pela Petrobrás está livre de chumbo, o que facilitou a aplicação crescente dos conversores catalíticos.

O etanol, produzido a partir da biomassa, é um combustível limpo, que pode ser usado puro ou em misturas com gasolina, metanol, éteres, álcoois superiores e óleo diesel. O etanol é uma substância de toxicidade moderada, não apresentando potencial mutagênico ou carcinogênico, ao contrário dos combustíveis derivados do

petróleo que apresentam hidrocarbonetos aromáticos. Entretanto, no início dos anos 80 foram registrados alguns casos de irritação dos olhos, nariz e garganta provenientes das altas emissões de aldeídos geradas pelas primeiras gerações de veículos a álcool e a gasool, sendo rapidamente minimizada pela utilização de estratégias de controle do processo de combustão e das emissões nocivas e adoção dos conversores catalíticos.

A combinação de diferentes combustíveis influencia no comportamento dinâmico do MCI movido a álcool. Segundo Feitosa (1997) a mistura de gasolina no álcool aumenta sua taxa de vaporização, devido a gasolina conter substâncias mais voláteis que o álcool. O álcool possui calor latente de vaporização 2,5 vezes maior que a gasolina, o que equivale a 2,5 vezes mais absorção de calor do ambiente para vaporar-se. Além disto o poder calorífico inferior do álcool hidratado de 5908,8kcal/kg é menor do que o poder calorífico inferior da gasolina de 9570,15kcal/kg.

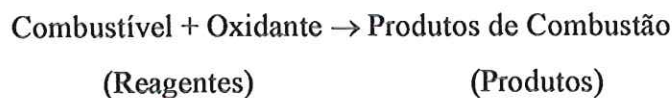
A tabela (1) indica as propriedades dos etanóis anidro e hidratado. O álcool etílico anidro (C_2H_5OH) não possui água na sua composição. Ao contrário do álcool etílico hidratado ($C_2H_5OH 19H_2O$) que apresenta água em sua composição.

Tabela 1 – Propriedades dos etanóis anidro e hidratado. Fonte: Penido (1983) apud Santos & Soto (1998).

Propriedades	Etanol anidro	Etanol hidratado
Fórmula	C_2H_5OH	$C_2H_5OH 19H_2O$
Peso molecular	46	–
Densidade a 20°C	0,79	0,81
Razão A/C estequiométrica	9/1	8,3/1
Temperatura de ebulição °C	78,3 °C	78,2 °C
Calor latente de vaporização	904 KJ/Kg	992 KJ/Kg
Temperatura de auto ignição	550 °C	580 °C
Poder calorífico inferior	26.795 KJ/Kg	24.919 KJ/Kg
Índice de octano, R	106	110
Graus GL	99,5	95

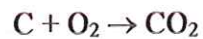
A combustão é uma reação química que envolve a oxidação dos constituintes do combustível para produzir calor. Tais reações são cadeias de radicais livres no qual ocorrem as oxidações do carbono para formar seus óxidos e a oxidação do hidrogênio para formar água. Durante o processo de combustão ocorre a conservação da massa de cada elemento. Para uma combustão completa admite-se a idéia de ar teórico, como sendo a quantidade mínima de ar que fornece o oxigênio suficiente para combustão completa de todos elementos do combustível que possam oxidar.

Em geral, o processo de combustão pode ser representado pela equação abaixo:



Por exemplo:

a) A queima completa de carbono para dióxido de carbono.



Esta equação implica em 1 molécula de carbono combinada com 1 molécula de oxigênio e produz 1 molécula de dióxido de carbono.

Apresentando em termos de massa atômica relativa, tem-se:

12 unidades de massa (C) + 32 unidade de massa (O₂) → 12+(2x16) unidades de massa (CO₂)

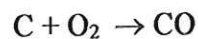
Dividindo os reagentes e produtos por 12, temos:



Logo, 1 kg de C precisa de $\frac{8}{3}$ kg de O₂ para produzir $\frac{11}{3}$ kg de CO₂.

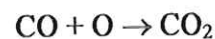
De forma análoga para outras reações do motor de combustão interna,
tem-se:

b) A queima incompleta de carbono para monóxido de carbono:



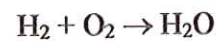
1kg de C precisa de $\frac{4}{3}$ kg de O₂ para produzir $\frac{7}{3}$ kg de CO.

c) A queima de monóxido de carbono para dióxido de carbono.



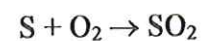
1kg de CO precisa de $\frac{4}{7}$ kg de O₂ para produzir $\frac{11}{7}$ kg de CO₂.

d) A queima de hidrogênio para vapor d'água.



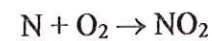
1kg de H₂ precisa de 8kg de O₂ para produzir 9kg de H₂O

e) A queima de enxofre para dióxido de enxofre.



1kg de S precisa de 1kg de O₂ para produzir 2kg de SO₂

f) A queima de nitrogênio para dióxido de nitrogênio.



1kg de N precisa de $\frac{16}{7}$ kg de O₂ para produzir $\frac{23}{7}$ kg de NO₂

Portanto para realizar a queima completa de cada elemento do combustível (C, H, S) são necessários $(\frac{8}{3}C + 8H + S)$ kg de oxigênio. A quantidade mínima de oxigênio para queima completa de 1kg de combustível é dado por:

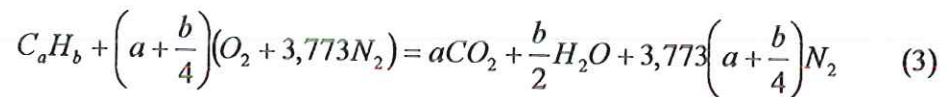
$$O_o = \frac{8}{3}C + 8H + S - O \quad (1)$$

Admite-se que o ar contém 23% de massa de oxigênio e aproximadamente 77% de nitrogênio desprezando a pequena quantidade de outros elementos. Por esta razão, a quantidade de ar teórico requerido para a combustão total de 1kg de combustível deve ser expressa em termos de taxa de ar-combustível:

$$A/C = \frac{100}{23} \left(\frac{8}{3}C + 8H + S - O \right) \quad (2)$$

Os percentuais de carbono, hidrogênio, enxofre e oxigênio da equação (2) são dados em percentuais mássicos.

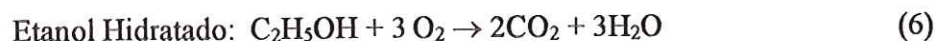
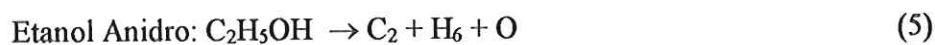
De acordo com Heywood (1998) a equação de combustão completa de um combustível de hidrocarboneto geral com composição molecular média C_aH_b com ar é dada por:



Considera-se que a fração molar do oxigênio é de 0,2095 e a fração molar do nitrogênio é igual a 0,7905, logo para cada um mol de oxigênio estão envolvidos:

$$\frac{79,05}{20,95} = 3,773 \text{ mol de nitrogênio.}$$

O ar contém nitrogênio, mas quando os produtos da reação estão em baixa temperatura o nitrogênio não é afetado pela reação, por esta razão o nitrogênio não aparece nas equações estequiométricas da combustão da gasolina e do etanol como são indicadas a seguir:



3.4 – Sistemas de Controle das Emissões Veiculares.

Segundo Ferguson (1986) as principais influências no controle das emissões poluentes são dadas pelas modificações na forma da câmara de combustão, das taxas de compressão, da recirculação dos gases de exaustão, do ponto de ignição, razão ar-combustível ou do próprio processo de combustão.

A tabela (2) indica a incorporação de tecnologias no controle de emissões veiculares.

Tabela 2 – Impacto de tecnologias veiculares sobre o controle de emissões de exaustão para veículos leves movidos a gasolina. Fonte: Faiz, Asif (1996).

Controle de Emissões de Veículos Movidos a Gasolina		
Parâmetro	% Controlado*	Controles Requeridos
HC	66	Ponto de ignição, razão ar-combustível, injeção de ar, recirculação dos gases de exaustão.
CO	63	
NOx	11	
HC	89	Catalisador de oxidação, ponto de ignição, recirculação dos gases de exaustão.
CO	83	
Nox	39	
HC	94	Catalisador de três vias, injeção eletrônica de combustível
CO	95	
Nox	71	
HC	94	Catalisador de oxidação, injeção de combustível eletrônica, câmara de combustão de queima rápida.
CO	98	
Nox	71	
HC	96	Catalisador de três vias, injeção eletrônica de combustível, recirculação dos gases de exaustão.
CO	97	
NOx	88	
HC	99	Catalisador elétrico de três vias, injeção eletrônica de combustível, recirculação dos gases de exaustão.
CO	99	
NOx	94	

*Comparados com níveis não controlados

Os gases da exaustão automotiva são regulados pela legislação que rege o Programa Nacional de Controle de Emissões Veiculares (PROCONVE), o qual fornece os limites máximos para as emissões veiculares.

Tabela 3 - Limites máximos para as emissões da exaustão de veículos de passeio.

Fonte: GÜNTHER et al (1988).

Ano de Fabricação	Hidrocarbonetos (HC)	Dióxido de carbono (CO ₂)	Monóxido de carbono (CO)	Oxigênio (O ₂)
Após 06/1988	Menor que 600ppm	Maior que 8%	Menor que 3%	Menor que 7%
A partir de 01/1992	Menor que 400ppm	Maior que 8%	Menor que 2,5%	Menor que 7%
A partir de 01/1997	Menor que 100ppm	Maior que 8%	Menor que 0,5%	Menor que 7%

3.4.1 – Controle da Razão Ar-Combustível.

A razão ar-combustível é representada pelo fator de excesso de ar ou λ (Lambda), o qual permite determinar quanto a mistura ar-combustível efetivamente disponível desvia da teoricamente necessária. As condições para as mudanças do fator de excesso de ar (λ) são:

$\lambda =$ massa de ar admitida em relação à demanda de ar para a queima estequiométrica.

$\lambda < 1$: indica mistura rica ou falta de ar na mistura ar-combustível. A potência máxima se dá com $\lambda = 0,85$ a $0,95$.

$\lambda > 1$: é caracterizado pelo excesso de ar ou mistura pobre, deixando baixo consumo de combustível e reduzida potência.

A figura (1) indica a variação das emissões da exaustão em relação ao fator de excesso de ar, de acordo com Sher et al. (1998), quando o fator de excesso de ar é de $\lambda=0,7$ o motor opera com mistura muito rica, as emissões de CO e HC são altas nesta região, devido a combustão incompleta provocada pela falta de oxigênio, ocasionando combustível não queimado. Ao contrário, a emissão de NOx é insignificante pois o excesso de combustível causa a queda da temperatura de combustão. Quando o fator de excesso de ar aumenta para próximo de $\lambda=1$ as emissões de CO e HC diminuem, pois suas oxidações ocorrem na presença de uma concentração maior de oxigênio, que resulta num aumento da concentração de CO₂, e temperatura de combustão mais elevada favorecendo a emissão de NOx. Para valores de $\lambda > 1$, que corresponde a faixa de mistura pobre, as concentrações de CO e HC são baixas, devido a combustão ser completa, o que dá o máximo de CO₂. A concentração de NOx a partir $\lambda=1,15$ diminuem por causa do excesso de ar que baixa a temperatura na câmara de combustão.

Heywood (1998) afirma que as altas taxas de compressão aumentam o nível de temperatura na câmara de combustão, e conseqüentemente elevam as emissões de NOx, entretanto as baixas taxas de compressão aumentam o consumo de combustível. Além disto, as formas complicadas das câmaras de combustão e de suas áreas superficiais largas causam aumento nas emissões de hidrocarbonetos não queimados.

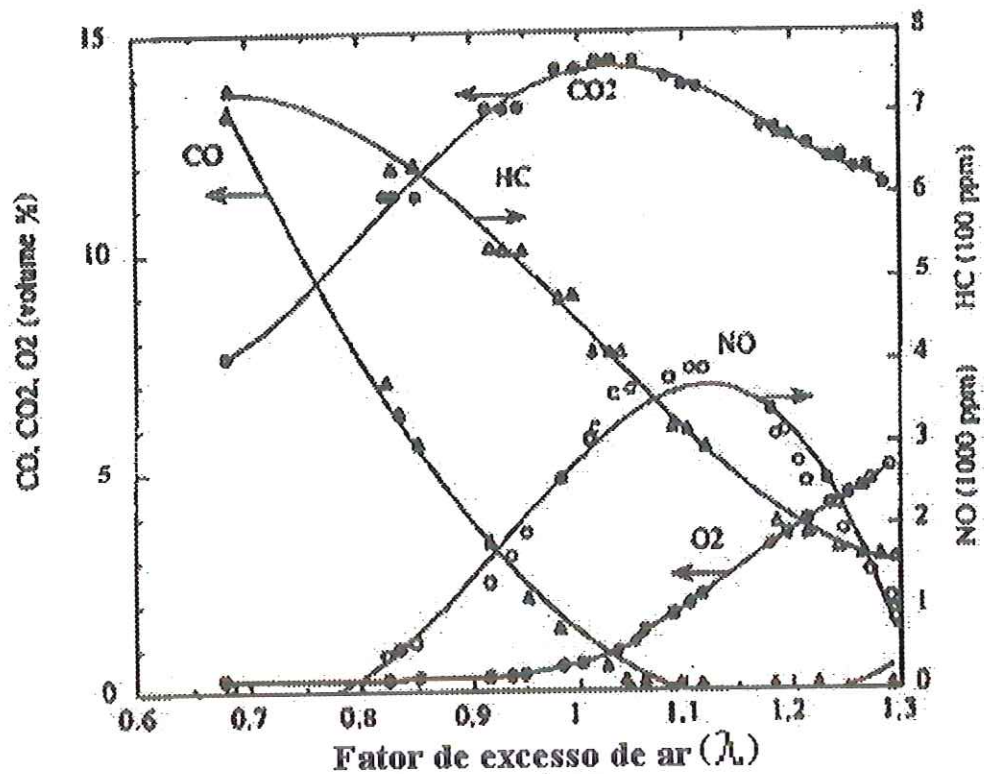


Figura 1 – As variações das emissões de exaustão com relação ao fator de excesso de ar. Fonte: Sher (1998)

3.4.2 - Controle do Ponto de Ignição.

Na figura (2), observa-se a grande influência do ponto de ignição (α) e do fator de excesso de ar (λ) no comportamento do consumo específico de combustível. Segundo Gunther e Kraus (1988) o ponto de ignição ideal estabelece o mínimo consumo específico de combustível. Para as misturas ricas ($\lambda < 1$), nota-se um aumento do consumo específico de combustível, sendo que o mínimo consumo específico de combustível é determinado para o ângulo de ignição ótimo de 30° ; para os demais ângulos o consumo específico cresce afastando-se da condição operacional ótima. Na faixa de misturas pobres ($\lambda > 1$), observa-se que o consumo específico é mínimo para o ângulo mais avançado de (50°).

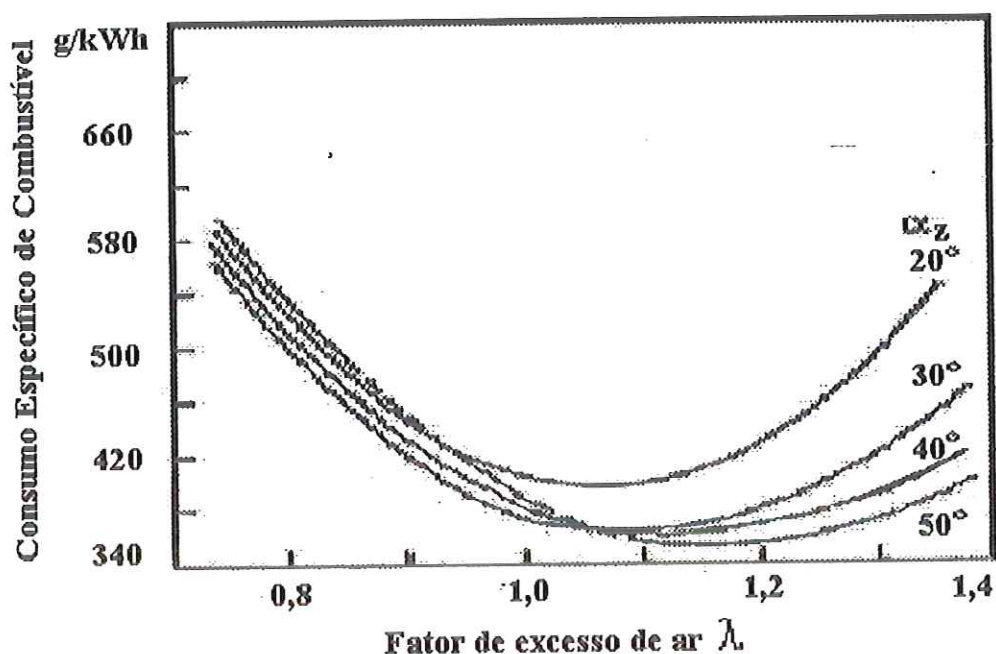


Figura 2 – A influência do fator de excesso de ar (λ) e ponto de ignição (α) sobre o consumo de combustível. Fonte: Gunther e Kraus (1988).

Nas figuras (3), (4) e (5) observa-se a influência do ponto de ignição (α) e do fator de excesso de ar (λ) sobre as emissões de HC, NOx e CO respectivamente. Para as misturas ricas ($\lambda < 1$), nota-se um aumento na concentração das emissões de NOx, HC e CO. Quando o ponto de ignição aumenta de 20° para 50° , acentua-se ainda mais a elevação das concentrações, em consequência das altas pressões na câmara de combustão. Para as misturas pobres ($\lambda > 1$), as emissões de NOx, HC e CO caem à medida que λ aumenta, pois o excesso de ar favorece o aumento do processo de oxidação do HC e CO, e proporciona o arrefecimento da câmara de combustão, diminuindo as concentrações de NOx. Porém, para $\lambda > 1,15$ as emissões de HC voltam a crescer e as de CO permanecem em níveis insignificantes. A concentração de CO não é afetada pelo ângulo de ignição para as misturas pobres.

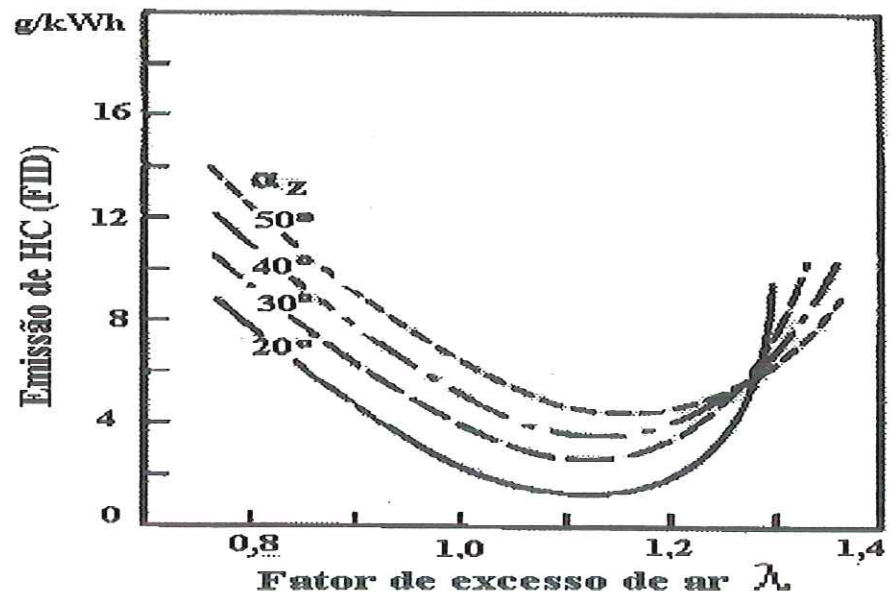


Figura 3 – A influência do fator de excesso de ar (λ) e ponto de ignição (α_z) sobre a emissão de hidrocarbonetos (HC). Fonte: Gunther e Kraus (1988).

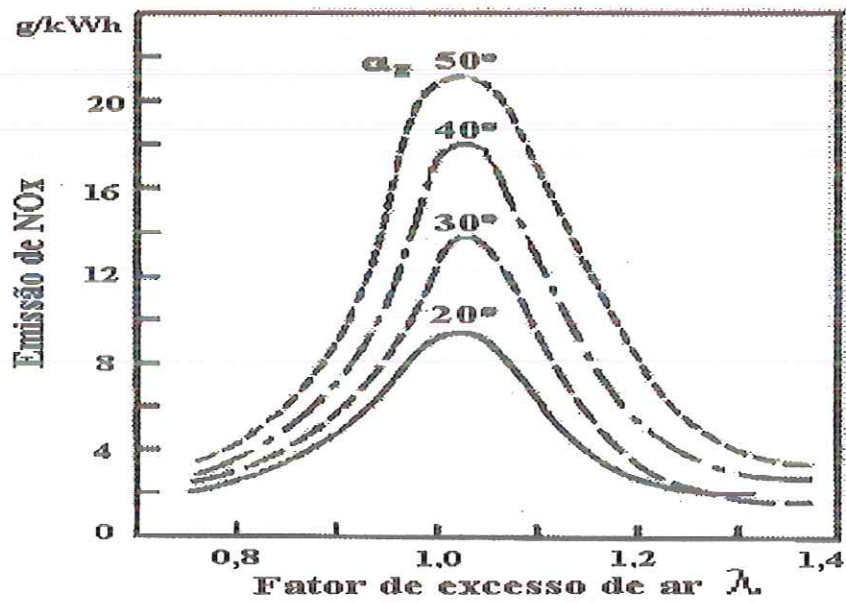


Figura 4 – A influência do fator de excesso de ar (λ) e ponto de ignição (α_z) sobre a emissão de óxido de nitrogênio (NOx). Fonte: Gunther e Kraus (1988).

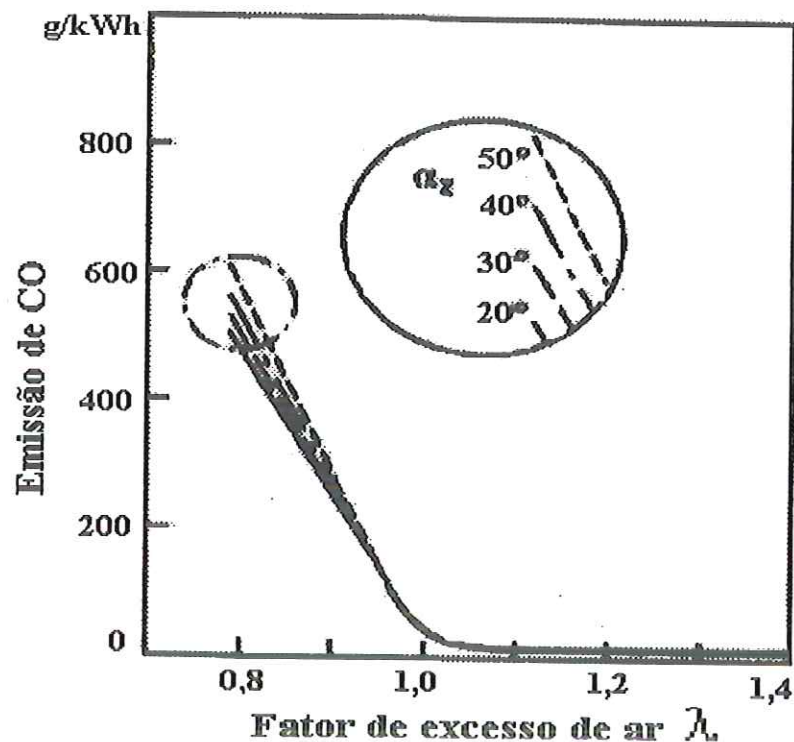


Figura 5 – A influência do fator de excesso de ar (λ) e ponto de ignição (α_z) sobre a emissão de monóxido de carbono (CO). Fonte: Gunther e Kraus (1988).

3.4.3 - Sistema de Recirculação dos Gases de Exaustão

De acordo com Gunther e Kraus (1988) o sistema de recirculação dos gases (EGR) de exaustão permite a redução da quantidade de óxidos de nitrogênio nas emissões de exaustão, através do retorno de parte destes gases dentro dos cilindros ou pela introdução de gases inertes, tais como vapor d'água, nitrogênio ou dióxido de carbono, que permitem a diminuição das temperaturas de combustão no cilindro, e conseqüentemente, não propiciando reações completas entre nitrogênio e oxigênio. A aplicação deste método diminui a potência do motor em 15%, eleva o consumo específico de combustível em 14% e aumenta as emissões de HC.

A figura (6) mostra um esquema do funcionamento do sistema de recirculação dos gases, o qual utiliza uma válvula EGR que controla a quantidade de gases necessária para a devida recirculação.

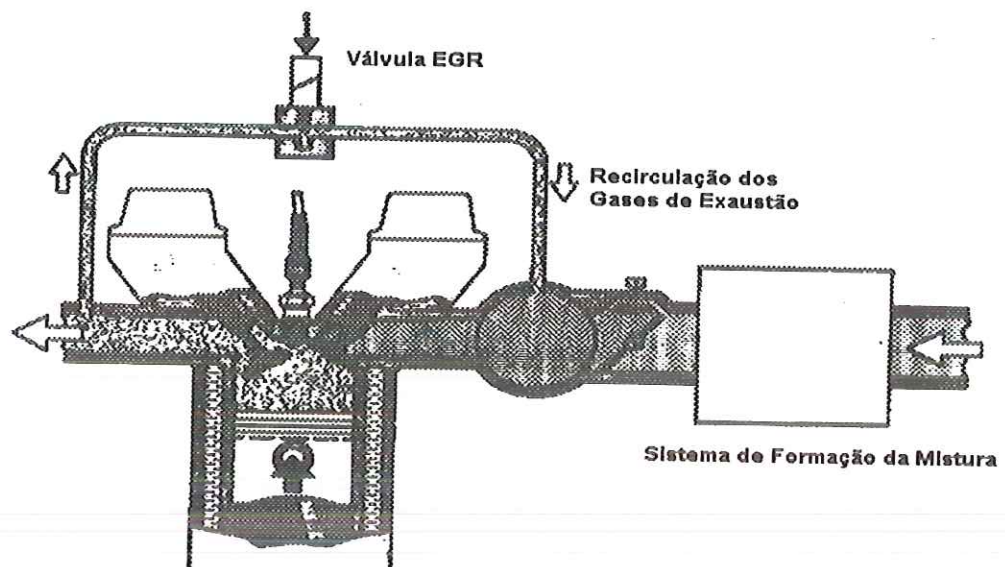


Figura 6 - Diagrama da recirculação dos gases de exaustão. Fonte: Gunther and Kraus (1988).

A figura (7) ilustra uma análise gráfica do funcionamento da recirculação dos gases, que com a aplicação 0% a 30% do EGR observa-se a diminuição das curvas das emissões do NO_x, devido ao decréscimo da temperatura na câmara de combustão, em consequência disto, elevam-se as curvas das emissões de HC e as curvas do consumo de combustível.

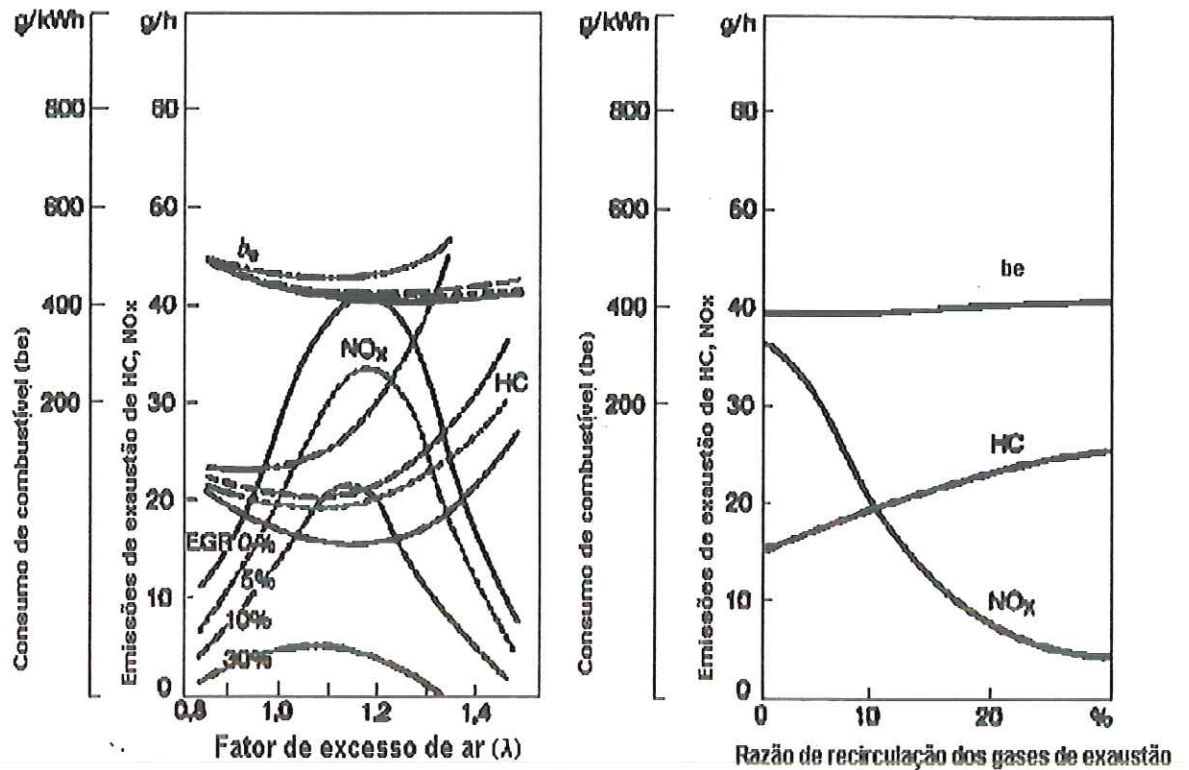


Figura 7 – Influência do sistema de recirculação dos gases nas emissões de exaustão e no consumo específico de combustível. Fonte: Gunther and Kraus (1988).

Segundo Heywood, (1998) os dispositivos desenvolvidos para a redução das emissões de exaustão são designados como: reatores térmicos, conversores catalíticos, e filtros para retenção dos particulados. O reator térmico promove rápida mistura dos gases quentes de exaustão com a injeção de ar dentro do canal de exaustão próximo à válvula de escape de cada cilindro, resultando na diminuição da concentração de HC e CO por oxidação na saída do cano de escape. Os níveis de temperatura tipicamente requerida para a oxidação dos gases HC e CO num reator térmico são de aproximadamente 600 a 700°C, sendo mais elevadas do que as temperaturas num conversor catalítico. A redução máxima de CO e HC ocorrem com 10 a 20% de excesso de ar na mistura.

3.4.4 – Conversores Catalíticos.

O conversor catalítico é um dispositivo fundamental para a transformação catalítica das emissões de gases dos veículos, é formado por uma colméia monolítica cerâmica ou metálica, também denominada por suporte ou substrato, onde os gases de exaustão escoam através de minúsculos canais ou células impregnadas por partículas catalíticas de metais preciosos que facilmente aumentam a velocidade de determinadas reações, como indicado na Figura (8.b).

Embora um catalisador acelere uma reação química, ele nunca determina o equilíbrio ou o ponto final da reação, desta forma as reações químicas são unicamente influenciadas pelas variáveis termodinâmicas, como temperatura, pressão e concentrações de espécies químicas envolvidas.

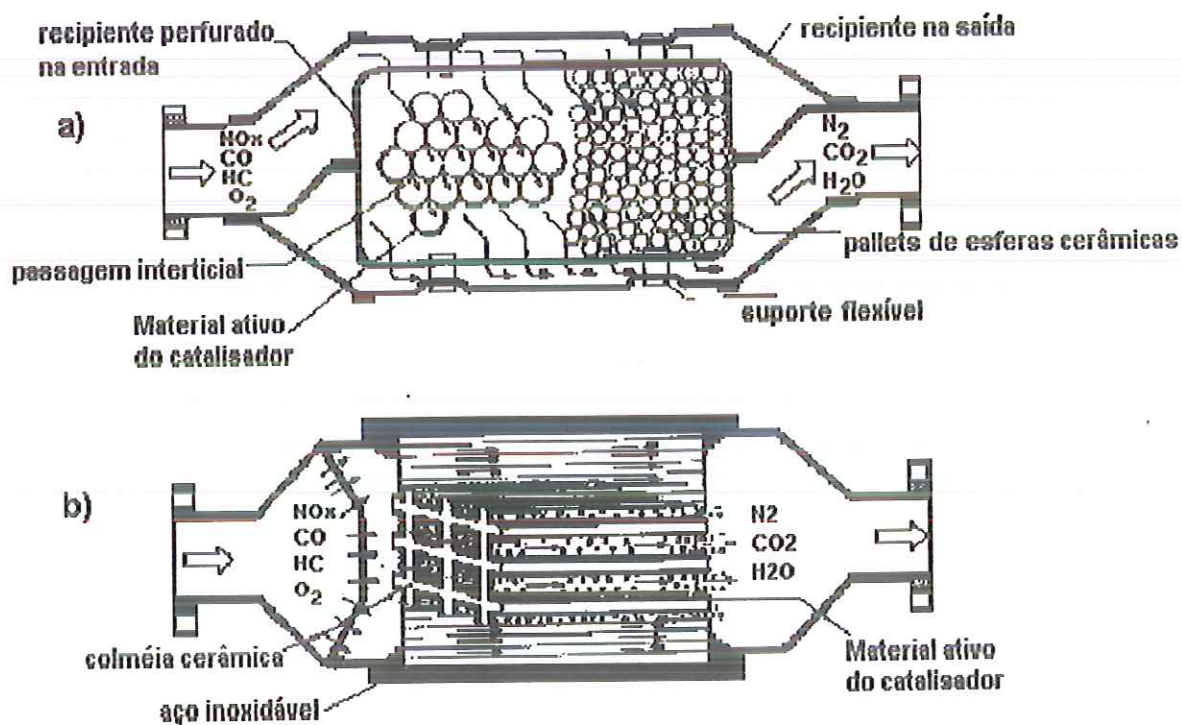


Figura 8 – Os conversores catalíticos são do tipo: a) “pallet” de esferas cerâmicas e b) colméia monolítica cerâmica ou metálica. Fonte: Wark et al. (1998).

As paredes destes canais são cataliticamente inativas e permeadas por uma camada de óxidos de metais de alumina, óxido de cério e óxido de zircônio que aumentam a superfície de contato. Este processo é denominado de “washcoat”. Distribui-se na superfície do substrato uma solução de metais preciosos, usados individualmente ou de forma combinada, formando o catalisador automotivo. O catalisador é envolvido por uma manta expansiva, que serve de vedação, proteção mecânica e isolante térmico; e nas suas extremidades possuem cones metálicos, todo este conjunto dar origem ao conversor catalítico, que é instalado no cano de escapamento do veículo.

Os conversores catalíticos evoluíram gradualmente em resistência de estrutura, aperfeiçoamento no desenho, propriedades materiais, promovendo células de alta densidade que aumentam a área superficial de contato, além do leve peso cerâmico com paredes finas para baixa capacidade de calor.

Segundo Palácios et al (2000) o conversor catalítico automotivo tem se tornado a principal fonte de poluição urbana ambiental pela liberação de elementos do grupo platina (PGEs). Tal liberação foi avaliada pelos gases de exaustão em conversores catalíticos novos e velhos instalados nos veículos a gasolina; no caso do catalisador novo a quantidade total liberada para o meio era aproximadamente de 100, 200 e 50ng/km para Pt, Pd e Rh respectivamente. Enquanto no conversor velho com 30.000km de uso, as quantidades liberadas estavam em: Pt de 6 a 8ng/km, Pd de 12 a 16ng/km e Rh de 3 a 12ng/km. Segundo Kümmerer et al (1999) relata uma emissão total de 14,2kg de Pt na Alemanha em 1996, proveniente de outras fontes de platina no ambiente, versus a emissão de 187,2 de Pt atribuída pelos veículos.

Palácios et al (2000) relata dados do projeto multisócios (CEPLACA,1997) cujo objetivo é avaliar riscos de saúde e ecossistema baseados nas emissões de três autocatalisadores do PGEs. O principal problema na avaliação do risco para os seres humanos quando expostos a Pt, Pd e Rh, é estimar corretamente a magnitude e natureza de exposição. A exposição ocupacional de sais de platina tem sido associado com reações alérgicas respiratórias e reações de pele (Lindell, 1997). Compostos de platina, tais como: cisplatina e carboplatina são usados em tratamento de câncer humano (Parsons et al, 1987), tais drogas anticancer tem mostrado extensivo perigo ao DNA quando

administrados em altas doses. Os efeitos da saúde pela exposição dos compostos de Pd e Rh são bem menos conhecidos do que para Pt, embora a toxicidade aguda dos compostos PGEs parecem ser relativamente baixa.

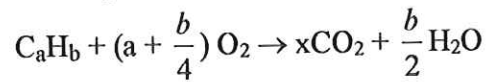
3.5 – Reações Químicas no Catalisador.

De acordo com Adamson (1960), Bond (1987) e Hagen (1999), o tratamento dos gases de exaustão automotiva ocorre com reações catalíticas heterogêneas que são promovidas por sete passos elementares:

- 1 – Transporte de massa dos reagentes do volume do fluido para a superfície;
- 2 – Transferência de massa dos reagentes através de poros do material “washcoat”;
- 3 – Adsorção de reagentes dentro da superfície;
- 4 – Reação superficial;
- 5 – Desorção de produtos da superfície;
- 6 – Transferência de massa dos produtos através dos poros do material “washcoat”;
- 7 – Transporte de massa dos produtos da superfície para o volume do fluido.

Centenas de reações ocorrem simultaneamente sobre a superfície do catalisador e entre várias espécies químicas dos gases de exaustão. As reações associadas aos processos de oxidação e redução são as seguintes:

a) Reações de Oxidação



b) Reações de Redução



3.6 – Taxas das Reações Químicas no Catalisador.

Segundo Chan (1999), para uma reação irreversível de primeira ordem: $\text{A} \rightarrow \text{B}$, a velocidade de reação (r_A) é expressa em termos da concentração:

$$r_A = k C_A, \text{ onde: } k = \text{constante de velocidade} \quad (13)$$

$$C_A = \text{concentração do reagente A} = N_A / V$$

A - reagentes HC, CO ou NOx.

N_A – Número de moles do reagente A

V – volume do monolito

$$\text{Logo, } r_A = k \frac{N_A}{V} \quad (14)$$

A velocidade de reação é representada pela equação de Arrhenius.

$$r_A = k' \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) C_{AO} (1 - x_A) \quad (15)$$

Onde, $k = k' \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right)$ e

$$C_A = C_{AO} (1 - x_A)$$

k - representa o próprio fator exponencial de Arrhenius

ΔE - é a energia de ativação associada com a reação

Observa-se da equação (13) que com o aumento da temperatura e das concentrações dos reagentes a velocidade de reação também aumenta.

A base dos modelos de conversores catalíticos está nas expressões de taxa cinética de oxidação proposta por Voltz et al.(1973) e também considera o efeito de inibição para um hidrocarboneto fortemente adsorvido. As expressões de taxa de reação para redução de NO por CO são indicadas pelo Subramanian and Varma (1985).

As expressões das taxas empregadas nas reações de (7) a (12) são indicadas a seguir:

$$\text{Taxa de reação} = \frac{\text{(termo cinético)} \text{ (deslocamento do equilíbrio)}}{\text{(fator de inibição)}}$$

$$R_1 = \frac{A_1 \ell^{-\frac{E_1}{RT}} C_{CO} C_{O_2}}{G_1(T_s, C_s)} \quad (16)$$

$$R_2 = \frac{A_2 \ell \frac{E_2}{RT} C_{C_3H_6} C_{O_2}}{G_1(Ts, Cs)} \quad (17)$$

$$R_3 = \frac{A_3 \ell \frac{E_3}{RT} C_{H_2} C_{O_2}}{G_1(Ts, Cs)} \quad (18)$$

$$R_4 = \frac{A_4 \ell \frac{E_4}{RT} C_{CO}^{1,4} C_{O_2}^{0,3} C_{NO}^{0,13}}{G_2(Ts, Cs)} \quad (19)$$

As expressões das taxas de reações de (16) a (19) foram desenvolvidas por Voltz et al.(1973) e Subramanian and Varma (1985).

3.7 – Aperfeiçoamento Tecnológico dos Conversores Catalíticos.

Segundo Wark (1998) o aperfeiçoamento tecnológico dos sistemas de conversores catalíticos está representada na figura (9): (a) o catalisador simples de oxidação foi desenvolvido em 1970 para oxidar os HC e CO, porém não convertia as emissões de NOx em nitrogênio. Para auxiliar no controle das emissões de NOx aplicou-se o método de recirculação dos gases na exaustão. (b) o sistema de catalisador duplo que é constituído de um catalisador de redução de NOx e outro catalisador de oxidação de HC e CO interligados em série com uma entrada de ar secundária, (c) o catalisador de três vias, aplicado a partir de 1979, é responsável pela eliminação simultânea dos três poluentes CO, HC e NOx.

Para Bhattacharyya e Randip (1999) os conversores catalíticos podem ser do tipo de um único metal nobre ou uma combinação destes metais na sua estrutura. Os metais paládio (Pd) e platina (Pt) aumentam a oxidação de HC e CO, porém possuem baixa atividade de redução de NOx. Todavia em regimes próximo do estequiométrico e em temperaturas baixas pode-se atingir a redução de NOx e oxidação de HC e CO

para ambos catalisadores de Pt e Pd. O metal nobre ródio (Rh) acelera a redução de NOx na presença de pouco oxigênio (O₂). A baixa atividade do catalisador de Pt e Pd em óxido nítrico (NO) na faixa rica é devido ao envenenamento temporário por CO. Adicionando oxigênio na alimentação tende a limpar a superfície do CO por oxidação em CO₂ e aumentar a atividade do catalisador.

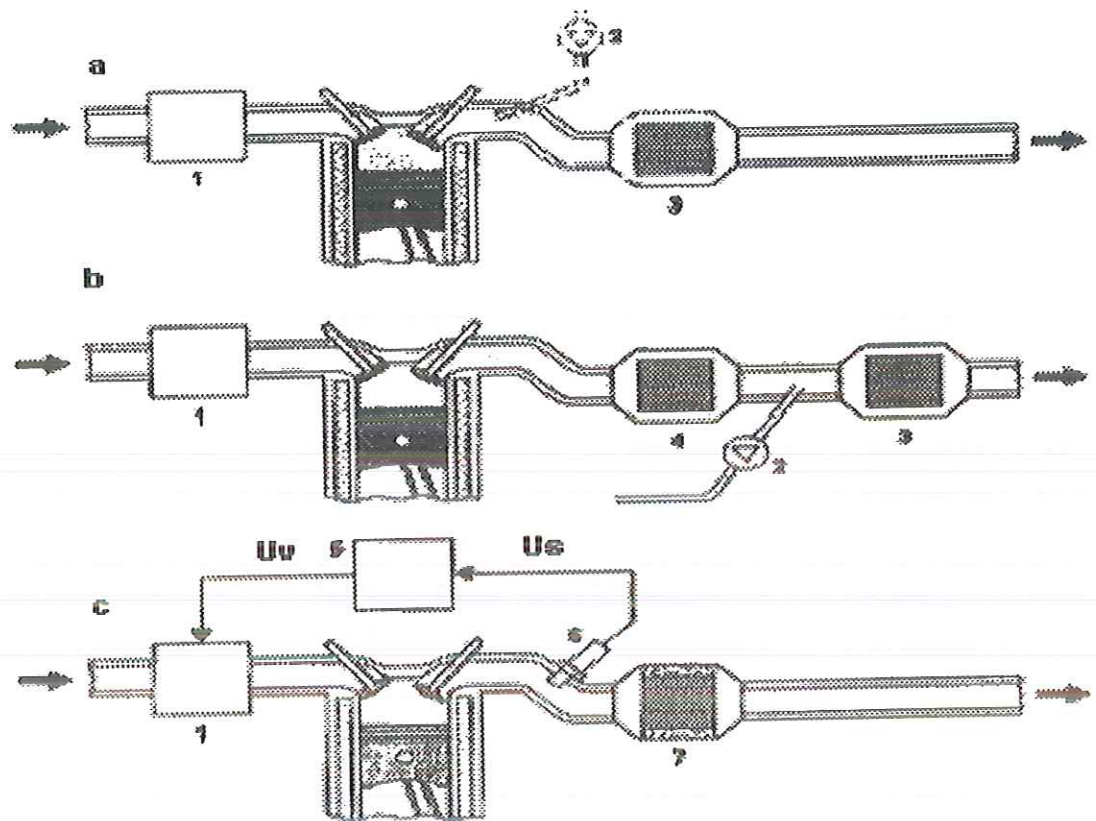


Figura 9 – Sistemas catalíticos: (a) Sistema de catalisador simples de oxidação; (b) Sistema de catalisador duplo de redução e oxidação; (c) Sistema de catalisador simples de três vias. 1) Sistema de injeção para formação da mistura; 2) Injeção de ar-secundária; 3) Catalisador de oxidação para HC e CO; 4) Catalisador de redução de NOx; 5) Unidade de controle eletrônico; 6) Sensor de O₂ Lambda; 7) Catalisador de três vias para NOx, CO, HC; U_s Voltagem do Sensor; U_v Válvula de controle de voltagem. Fonte: Gunther and Kraus (1988).

De acordo com Bhattacharyya e Randip (1999), os conversores catalíticos TWC (catalisador de três vias) podem eliminar simultaneamente os três poluentes: CO, HC e NO_x. Usualmente, os metais nobres tais como, platina (Pt), paládio (Pd), ródio (Rh), irídio (Ir) e muitas combinações destes metais são usados como TWC. Os metais zeolitas de íons trocado também possuem excelentes características catalíticas para a redução das emissões poluentes e estão sendo largamente estudados, como é o caso dos zeolitas de íon trocado ZSM-5, o zeolita-X, o zeolita-Y e outros.

A escolha dos metais preciosos deu-se da necessidade de remover poluentes em curto tempo de escoamento relativo ao tamanho do catalisador, com melhor tempo de reação, além da resistência ao envenenamento e a desativação térmica exposto a altas temperaturas. Logo, a platina (Pt), o paládio (Pd) e o ródio (Rh) foram os materiais catalíticos que mais atenderam aos requisitos, sendo que inicialmente a platina e o paládio foram usados nos catalisadores de oxidação e o ródio era acrescentado no catalisador de três vias por acelerar a redução de NO_x em N₂.

Para Bhattacharyya e Randip (1999), os metais preciosos apresentam as seguintes características:

a) o paládio possui alta durabilidade térmica, aumenta a capacidade de armazenagem de oxigênio, porém é extremamente sensível ao envenenamento pela presença de enxofre no combustível.

b) a platina consegue remover os poluentes HC, CO e NO quando próximo da faixa estequiométrica, além de oxidar os aldeídos, e ter pouca estabilidade em altas temperaturas.

c) o ródio possui alta resistência a sinterização, e é efetivo na redução de NO e oxidação de CO. Quando na faixa estequiométrica é menos ativo que os catalisadores Pt e Pt/Rh, mas apresenta melhor redução de NO_x na presença de oxigênio ou dióxido de enxofre do que o Pd e a Pt.

A ordem da atividade catalítica, sob condições estáticas, em cada sistema de gás binário na exaustão automotiva, é a seguinte:

CO – O₂: Rh > Pd > Pt

CO – NO: Rh > Pd > Pt

H₂ – NO: Pt > Pd > Rh

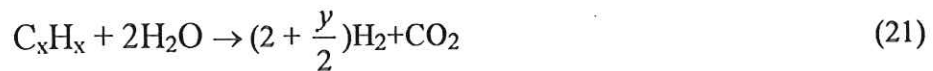
C₃H₆ – O₂: Pd > Pt > Rh

C₃H₈ – O₂: Pt > Rh > Pd

O paládio tem maior demanda no mercado pelo custo mais baixo que a platina e o ródio, devido a fontes exteriores vindas da África do Sul, Canadá, Rússia e USA e por ser um material catalítico mais resistente termicamente, seguido da platina e o ródio. A larga comercialização do paládio ocorreu por volta 1980 quando os USA instituíram a gasolina sem chumbo e com níveis de enxofre mais baixos, evitando o envenenamento e possibilitando a substituição da platina ou ródio. Ford introduziu um catalisador Pd/Rh em alguns de seus modelos na Califórnia em 1989, tendo colocado por muito tempo a formulação Pt/Rh nos catalisadores de três vias. Mesmo com o melhoramento das técnicas de segregação Pd e Rh, na Europa a introdução destes catalisadores tem sido muito lenta, por causa do processo gradual de eliminação do chumbo nos combustíveis. O paládio tem sido beneficiado por um melhor aproveitamento dos materiais de armazenagem de oxigênio como: o cério (Ce), o níquel (Ni) e estendido para o lantânio, as terras raras e outros óxidos de metais alcalinos. Maior esforço ocorre para compreender tais interações entre paládio e adição de cério no suporte de alumina, pelas habilidades do cério de armazenar e libertar o oxigênio submetido a um ciclo de condição de exaustão, estabilizando a dispersão de metais nobres e melhorando a performance do catalisador tornando-o menos sensível às variações das razões de ar-combustível.

De acordo com Wark (1998) a implantação do óxido de cério no material “washcoat” tem sido benéfico nos suportes dos catalisadores, pois no ciclo de redução de NOx o óxido de cério libera oxigênio para facilitar a oxidação de HC e CO, e durante o ciclo de oxidação o óxido de cério absorve e armazena oxigênio para redução da formação de NOx. Outra utilidade do óxido de cério é como catalisador na fase de

redução de NO_x, permite a reação de CO e HC com vapor d'água no sistema de exaustão, aumentando a conversão de CO para CO₂ e de HC para H₂. como indicada nas equações (20) e (22).



O hidrogênio do produto final faz a complementação na redução de NO_x.



Para a oxidação de CO, olefinas, e metano, a atividade catalítica do Pd é maior que a Pt. Já para oxidação de compostos aromáticos, a Pt e o Pd tem atividade similar. Para oxidação de hidrocarbonetos do petróleo, a Pt é mais ativo que o Pd. Metais nobres puros sinterizam rapidamente em temperaturas numa faixa de 500°C a 900 °C na exaustão do catalisador. Os metais nobres são dispersos na superfície do suporte inerte tal como γ - Al₂O₃ e cada partícula possui tamanho menor que 50nm e pode aumentar para aproximadamente 100nm quando o catalisador é exposto a altas temperaturas de exaustão na operação do veículo.

3.8 - Tipos de Conversores Catalíticos.

Segundo Bhattacharyya (1999) os tipos de catalisadores são enunciados de acordo com os metais catalíticos:

a) Catalisador monometálico de Platina

A platina é um excelente catalisador de oxidação para conversão dos hidrocarbonetos e monóxido de carbono em dióxido de carbono e vapor d'água. A atividade do catalisador de platina depende do suporte e da concentração da platina no

suporte. De acordo com Muraki et al. (1991) observou-se que o catalisador contendo 33g/ft^3 de paládio (Pd) converte somente 11% de NO, em contrapartida, 33g/ft^3 de platina (Pt) converte 55% de NO em alimentação estequiométrica e temperatura de entrada de 450°C .

b) Catalisador monometálico de Paládio.

O paládio também é utilizado como catalisador de oxidação para conversão dos hidrocarbonetos e monóxido de carbono em vapor d'água e dióxido de carbono. Além disto o paládio é mais largamente comercializado do que a platina. Mas o paládio tem menor capacidade de redução de NO que o ródio. A platina e o paládio possuem pouca resistência ao envenenamento para a variedade de combustíveis contendo chumbo, enxofre, fósforo e óleos contaminantes de motor. A principal reação para a capacidade de redução de Nox em condição pobre do catalisador de Pd é o envenenamento por HC. Segundo Muraki (1991) o método de prevenção de envenenamento de HC nos catalisadores de Pd é adicionar os metais de terras raras, tais como, Lantânio (La).

Segundo Hu et al (1996) o óxido de cério aplicado dentro do "washcoat" do catalisador de Pd, aumenta a conversão de NO continuamente em relação a temperatura de reação, ou seja, 64% em 350°C para 84% em 500°C . A adição de cério no catalisador de Pd contribui para as reações de CO/NO em altas temperaturas.

c) Catalisador monometálico de Ródio.

De acordo com Taylor e Schlatter (1980) o ródio tem melhor atividade catalítica para a redução de NO em N_2 nos catalisadores TWC, numa proporção de 0,18 a 0,3 g/conversão. A atividade do ródio é afetada em condições de excesso de oxigênio pela concentração inicial de CO. Logo, para melhorar sua performance é adicionado no catalisador um metal óxido como o cério (Ce) ou o níquel (Ni) para armazenar o oxigênio e estabilizar a dispersão dos metais nobres sobre o suporte Al_2O_3 .

d) Catalisador bimetálico de Rh/Pt e Rh/Pd

Os catalisadores automotivos de três vias a base de ródio como Pt/Rh e Pd/Rh são usados simultaneamente para remover HC, CO e NO_x. Todavia os catalisadores Pt/Pd são aplicados para oxidação dos HC e CO, possuem pouca eficiência na redução de NO_x em regime de exaustão pobre. Segundo Bhattacharyya (1999) as formulações de Rh/Pt e Rh/Pd comparadas com o catalisador de Rh formam mais amônia sob condições de redução e diminuem a conversão de NO nas condições de oxidação. A formulação de Rh/Pd é geralmente evitada por causa da menor resistência ao envenenamento comparada a formulação de Rh/Pt. Todavia este problema é compensado com aplicação do metal óxido de cério que estabiliza os metais de Pd e Rh durante altas temperaturas na superfície do suporte, evitando a sinterização destes metais.

e) Catalisador Zeolita

O mecanismo deste catalisador funciona como uma peneira molecular, o qual imobiliza cada molécula do substrato na posição apropriada para romper somente a ligação química necessária, com altíssima seletividade. A seletividade dos zeolitas conduz a uma reação catalítica na direção do produto desejado.

Breck (1974) afirma que os zeolitas são aluminossilicatos cristalinos hidratados, formados por tetraedros de AlO₄ e SiO₄, ambos vinculados a átomos de oxigênio e reunidos em tais vias para constituir cavidades, canais, penetrando uniformemente num volume de treliça inteira e assim gerando altas áreas de superfície interna conveniente para adsorção e processos catalíticos.

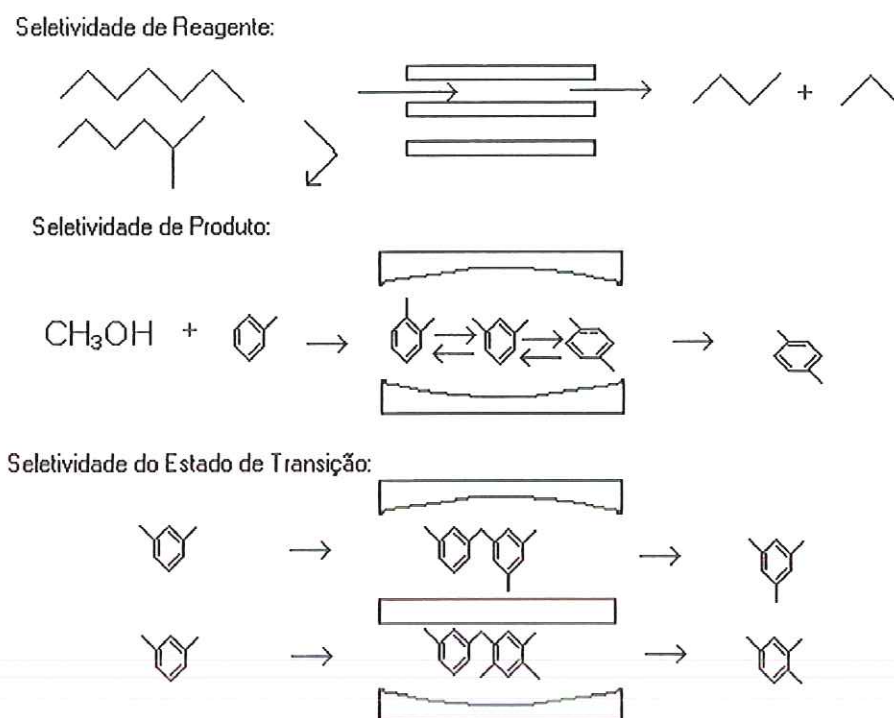


Figura 10 - Tipos de seletividade com peneiras moleculares. Fonte: Smart L (1992).

Os zeólitos podem ser modificados pelos processos de troca iônica e dopagem ou substituição isomórfica, o qual melhora sua atividade e seletividade catalítica. A modificação dos zeólitos pela introdução dos compostos de metais nobres (Pt, Pd, Rh), metais de transição (Ni, Co) ou pelos óxidos metálicos (CuO, ZnO, NiO) dá origem as chamadas peneiras redox. Tais peneiras são formadas num processo de dopagem, produzindo sítios isolados, que contem metais de transição no produto final. As reações catalíticas acontecem nestes sítios ativos no interior dos microporos.

3.9 – Eficiência Catalítica.

A eficiência de conversão de um catalisador automotivo é a razão da taxa de massa gasosa removida do constituinte de interesse no catalisador pela taxa de fluxo de massa do constituinte dentro do catalisador, para o HC, a fórmula é:

$$\eta_{cat} = \frac{\dot{m}_{HCin} - \dot{m}_{HCout}}{\dot{m}_{HCin}} = 1 - \frac{\dot{m}_{HCout}}{\dot{m}_{HCin}} \quad (23)$$

O catalisador é ineficiente para temperaturas inferiores a 250° C. Segundo Ferguson (1986) a variação da eficiência de conversão de um catalisador em relação à temperaturas, pode atingir o estado de conversão de 98% CO e 95% HC. Todavia, sua deteriorização acontece quando exposto a altas temperaturas ou a contaminantes provenientes dos combustíveis ou óleos lubrificantes. A temperatura na qual o catalisador atinge 50% de eficiência de conversão é denominada temperatura “light- off”.

Segundo Wark (1998) a alta eficiência de conversão simultânea dos três principais poluentes, CO, HC e NOx ocorre numa faixa estreita de ar-combustível próximo da estequiométrica, como indica a figura (11). Um sensor de oxigênio instalado na exaustão garante determinar se o motor opera num lado pobre ou rico da faixa estequiométrica.

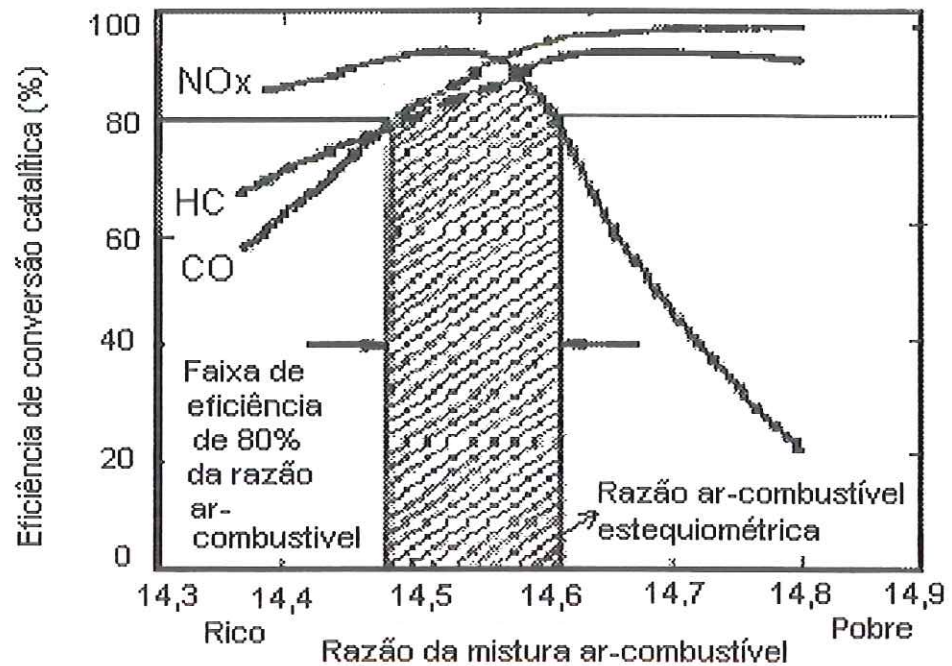


Figura 11 – Eficiência do conversor catalítico em relação a razão estequiométrica ar-combustível. Fonte: Wark et al. (1998).

3.10 - Desativação do Conversor Catalítico.

Zotin (2001) afirma que a desativação ou envelhecimento do catalisador é determinado por motivos térmicos, químicos ou mecânicos, os quais provocam a redução da vida útil com elevada queda das atividades catalíticas.

3.10.1 - Desativação Térmica.

a) Processo de Sinterização.

O mau funcionamento do motor implicará, em muitos casos, num superaquecimento com elevadas temperaturas, que podem resultar em modificações da estrutura dos metais preciosos, alumina ou mesmo dos óxidos do catalisador.

De acordo com Zotin (2001) a partir da temperatura de 850°C as aluminas de transição começam a desidratar, e ocorrem transformações de fase $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$, que geram o enfraquecimento da interação da camada superficial com relação a estrutura cerâmica.

Segundo Burtin et al. para retardar o processo de sinterização da alumina aplicam-se elementos estabilizadores, como: o La e o Ce localizado nas vacâncias catiônicas contribuem também para a redução da velocidade de sinterização dos metais nobres. Sabe-se que o paládio é mais resistente a sinterização que a platina; e que os suportes de cordierita sofrem transformações em mulita a partir de 1300°C, alterando as características de sua estrutura cerâmica.

3.10.2 - Desativação Química.

A desativação química é devida a presença de contaminantes nos combustíveis ou no motor que se depositam sobre a superfície do catalisador.

a) A desativação por enxofre no combustível.

Os metais nobres são sensíveis ao envenenamento por compostos sulfurados, a ordem de sensibilidade para o enxofre é Pd>Pt>Rh. A presença de enxofre resulta na diminuição dos locais ativos e numa maior diminuição da conversão dos óxidos de nitrogênio, do que no monóxido de carbono e hidrocarboneto. A presença do enxofre, também afeta a redução de NO, sendo mais relevante no caso de catalisadores Pt e Pd do que no Rh.

Na combustão da gasolina os compostos organo-sulfurados são convertidos em SO₂ e SO₃ que podem reagir com o suporte ou com sítios ativos tornando o catalisador menos ativo.

O catalisador “A” empregado neste trabalho de pesquisa, teve desativação térmica e química, quando foi medido a perdas mecânicas, com a retirada alternada dos cabos das velas de ignição, atingindo nos ensaios temperaturas acima de 900° C, além de ocorrer queima de combustível no conversor catalítico.

4 – PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS.

4.1 - Avaliação Analítica do Escoamento do Gás através do Conversor Catalítico.

De acordo com Peter Li (1995) o escoamento do gás pode ser considerado unidimensional através do catalisador, no qual cada canal isola o gás de exaustão de seu adjacente. E segundo Schweich (1991) o escoamento é laminar tendo o número de Reynolds da ordem de 20 a 300 e com velocidade de escoamento do gás de aproximadamente 5m/s.

O conversor catalítico pode ser modelado na forma integral como um volume de controle, ou seja, ocorre troca de matéria com o meio exterior, através de um fluxo contínuo de reagentes e de produtos pelo tubo de reação do mesmo. Segundo Heywood (1998) o catalisador atinge sua condição de operação, ou inicia sua atividade catalítica, com a temperatura de 250°C, enquanto para altas conversões opera numa faixa de 400°C a 800°C. Porém, acima de 1000°C resulta em desativação por sinterização. A vida útil estimada do conversor catalítico é de aproximadamente 5 anos ou 100.000km percorridos pelo automóvel.

4.1.1 – Características Dimensionais e Perda de Carga do Conversor Catalítico.

O fluxo de gases de exaustão através do monólito é restrito pelo substrato do catalisador o qual acarreta elevada queda de pressão na área transversal do catalisador e esta pressão tem efeito negativo no desempenho do motor, devido ao escoamento reverso.

Segundo DAS et al. (1999) observaram que o escoamento do gás de exaustão através do catalisador ficava restrito internamente pelas esferas denominadas “pallets” de diâmetro igual a 1,6mm, provocando queda de pressão na seção do

catalisador de no máximo 200mm de H₂O, e imediata perda de potência no motor de combustão interna.

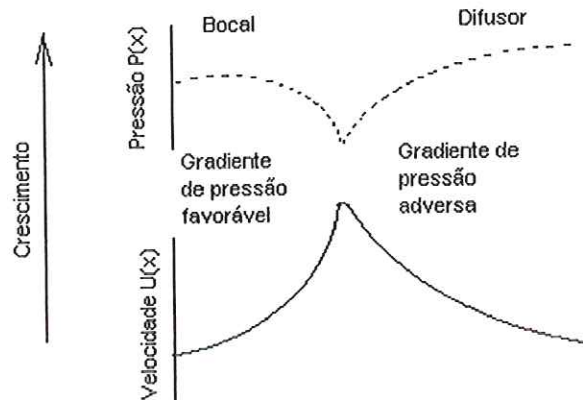


Figura 12 – Variações da pressão e velocidade de escoamento do gás no difusor e bocal do monólito. Fox et al (1992)

O canal divergente no qual a área aumenta na direção do escoamento é denominado difusor. Já o canal que possui a parte convergente onde a área diminui em direção ao escoamento é denominado bocal. O módulo do gradiente de pressão do fluido é dependente da forma da superfície, o qual influencia a velocidade na direção do escoamento através do monólito. Quando a pressão aumenta no sentido do escoamento, o gradiente de pressão é dito reverso, $\frac{\partial p}{\partial x} > 0$, significa que a quantidade de movimento do fluido está decrescendo, $\frac{dU}{dx} < 0$, o que pode ocasionar o fenômeno de separação do escoamento ao longo de suas paredes, e quando a pressão diminui no sentido do escoamento, o gradiente de pressão é dito favorável, $\frac{\partial p}{\partial x} < 0$, ou seja, a quantidade de movimento do fluido está crescendo $\frac{dU}{dx} > 0$.

As figuras (13) e (14) indicam as características dimensionais dos conversores catalíticos Pt/Pd “A” e “B”, que servem para calcular as diferentes perdas de cargas em suas partes internas, como na entrada e saída do substrato cerâmico bipartido, ao longo do substrato, nas variações de áreas do difusor e bocais, ou mesmo num direcionador de fluxo localizado no difusor para uniformizar o escoamento na entrada do catalisador.

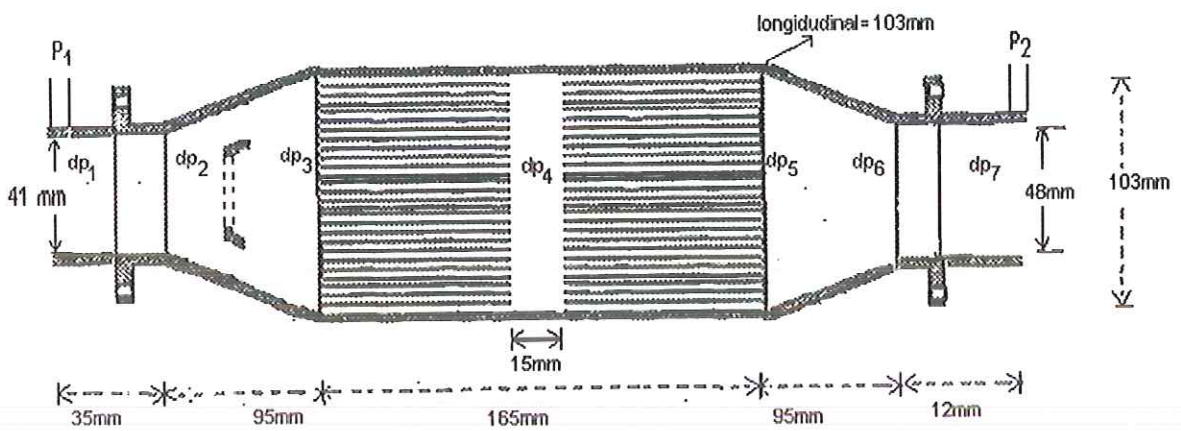


Figura 13 - Dimensões do catalisador desativado “A”.

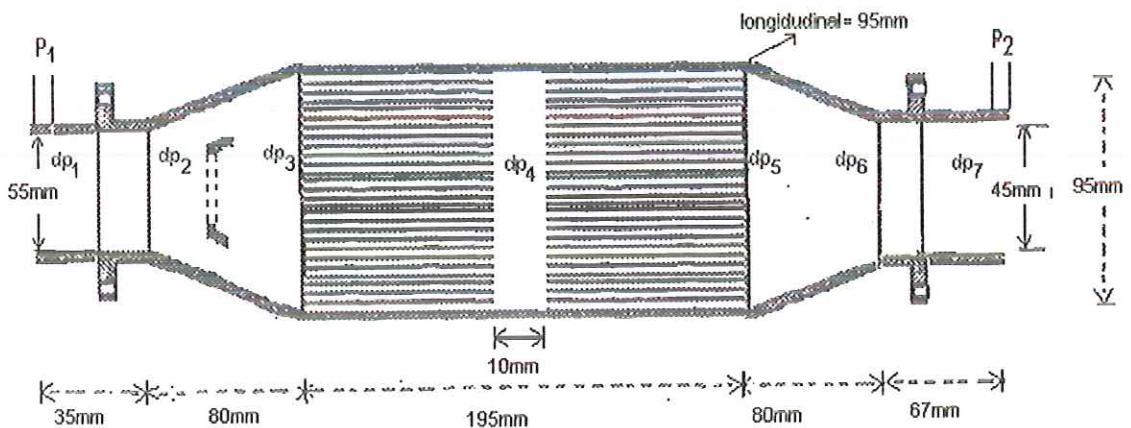


Figura 14 – Dimensões do catalisador “B”

As propriedades das células do monólito podem ser definidas em termos da largura da célula [C], a distância medida do centro da parede da célula de um canal quadrado para a próxima parede, e a espessura da parede [t], como mostrado na figura (15).

A densidade da célula do monólito N é definida como:

$$N = \frac{\text{número.de.células}}{\text{área.de.seção.transversal}} \quad (24)$$

Unidades: células /cm² ou células /ft²

A combinação de altas densidades de células, 31 a 186 células/cm², com parede fina, 0,051 a 0,27 mm, da origem a queda de pressão no sistema de escape. Esta combinação produz larga área frontal aberta (OFA) de 72 a 87% que resulta em pequena resistência ao fluido e por isso baixa queda de pressão. O monólito possui canais paralelos, e funciona como um reator adiabático que limita o controle de temperatura e conseqüentemente afeta a seletividade, pois esta depende da temperatura. A área frontal aberta é calculada por:

$$\text{OFA} = N (C - t)^2 \quad (25)$$

Onde, a relação C - t é igual ao diâmetro hidráulico (D_h).

$$D_h = C - t \quad (26)$$

$$D_h = \frac{4A}{p} \quad (27)$$

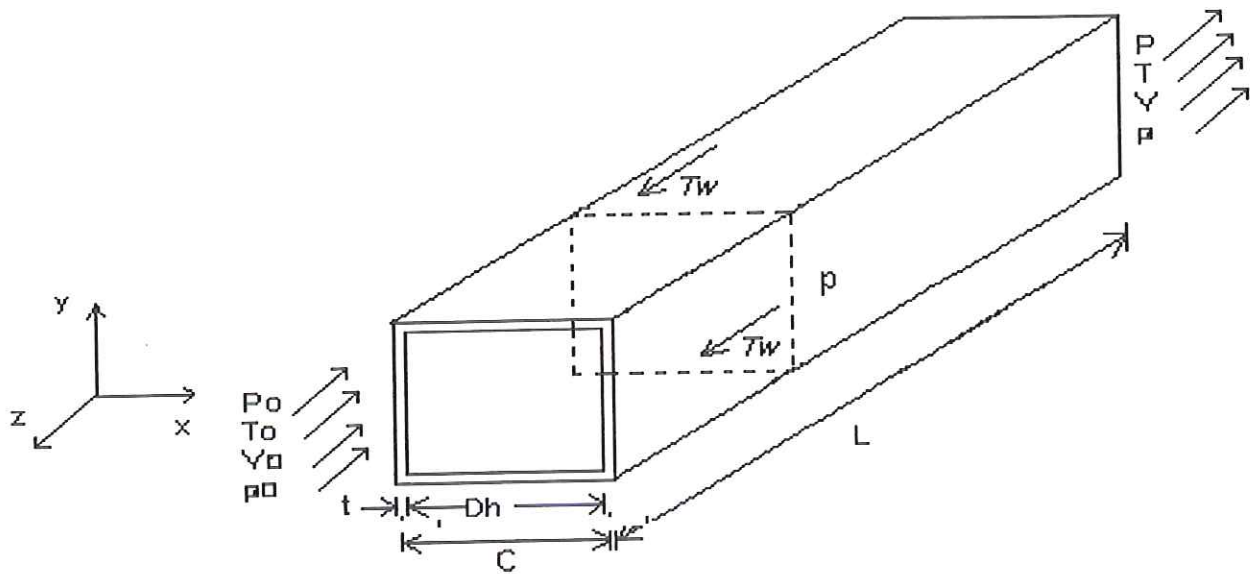


Figura 15 - Dimensões de uma célula do monólito.

Para o conversor catalítico empregado observou-se que :

1 cm da colméia do monólito é igual a 8 células.

Logo a densidade do monólito corresponde a 64 células/ cm².

Como o diâmetro hidráulico é igual a 0,11cm, temos a área de abertura frontal dada por: $OFA = 64 \times 0,11 = 0,77$.

A área de seção transversal do monólito corresponde a:

$$A = \frac{\pi \cdot d^2}{4} = \frac{\pi \cdot (10,3)^2}{4} = 83,3 \text{ cm}^2$$

A área efetiva do monólito é dada por:

$$A_{ef} = 83,3 \times 0,77 = 64,16 \text{ cm}^2$$

O equilíbrio de forças da figura (15), fica:

$$A \Delta P = T_w \cdot p \cdot L$$

Onde, a força T_w , na parede é indicado como:

$$T_w = \frac{1}{2} f \rho V^2$$

$$\text{Logo, } \Delta P = \left(\frac{1}{2} f \rho V^2 \right) \cdot p \cdot L \cdot \frac{1}{A} \quad (28)$$

Sabe-se que o diâmetro hidráulico é dado por:

$$D_H = \frac{4A}{p} \Rightarrow \frac{p}{A} = \frac{4}{D_H}$$

Onde, p – perímetro

A – área

A equação (28) pode ser reescrita na forma da equação (29), que segundo Bejan et al (1984) indica a perda de carga no substrato do conversor catalítico. (ver anexo A)

$$\Delta P = \frac{2 f \rho V^2 L}{D_H} \quad (29)$$

Onde, ΔP - perda de carga

f - fator de atrito

ρ - densidade

V - Velocidade

L - comprimento do catalisador

Para aplicar o modelo matemático adota-se as seguintes hipóteses:

- 1 – Meio contínuo;
- 2 – Regime permanente;
- 3 – Escoamento compressível;

- 4 – Escoamento unidimensional;
- 5_ Escoamento laminar ao longo do suporte do catalisador;
- 6 – Escoamento turbulento no tubo de entrada e saída do catalisador;
- 7 - Desprezar as perdas de transferência de energia por condução, convecção e irradiação.

Consideremos agora o fator de atrito para um escoamento laminar em duto de seção transversal quadrada, expresso por:

$$f = \frac{14,2}{Re} \quad (30)$$

O número de Reynolds (Re) é dado como:

$$Re = \frac{\rho V_1 D_h}{\mu} \quad (31)$$

De acordo com o princípio da continuidade, o fluxo de massa do gás (\dot{m}_g) na saída da exaustão do motor é igual ao fluxo de massa do ar mais o fluxo de massa do combustível na entrada da admissão do motor.

$$\text{Onde a velocidade } (V_1) \text{ é dada por, } V_1 = \frac{\dot{m}_g}{\rho \cdot A} \quad (32)$$

De acordo com Fox et al (1992), quando o escoamento for turbulento, no caso de tubos lisos, a equação (33) é válida para $Re \leq 10^5$. O fator de atrito é expresso da seguinte forma:

$$f = \frac{0,3164}{Re^{0,25}} \quad (33)$$

As perdas de cargas no difusor e no bocal do conversor catalítico são calculadas pelo seguinte procedimento:

1) Cálculo da razão de área (AR).

a) Para o difusor: $RA = \frac{A_2}{A_1}$ (34)

b) Para o bocal: $RA = \frac{A_3}{A_2}$ (35)

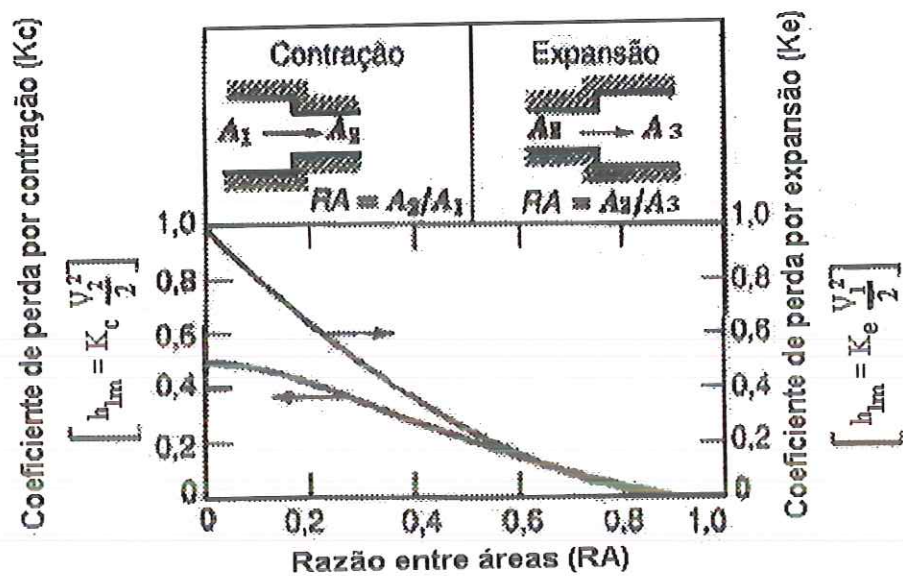


Figura 16 – Coeficientes de perda na entrada e saída de canais. Fonte: Fox et al. (1992).

2) Encontra o coeficiente de recuperação de pressão Cp na figura (17) através da razão de área.

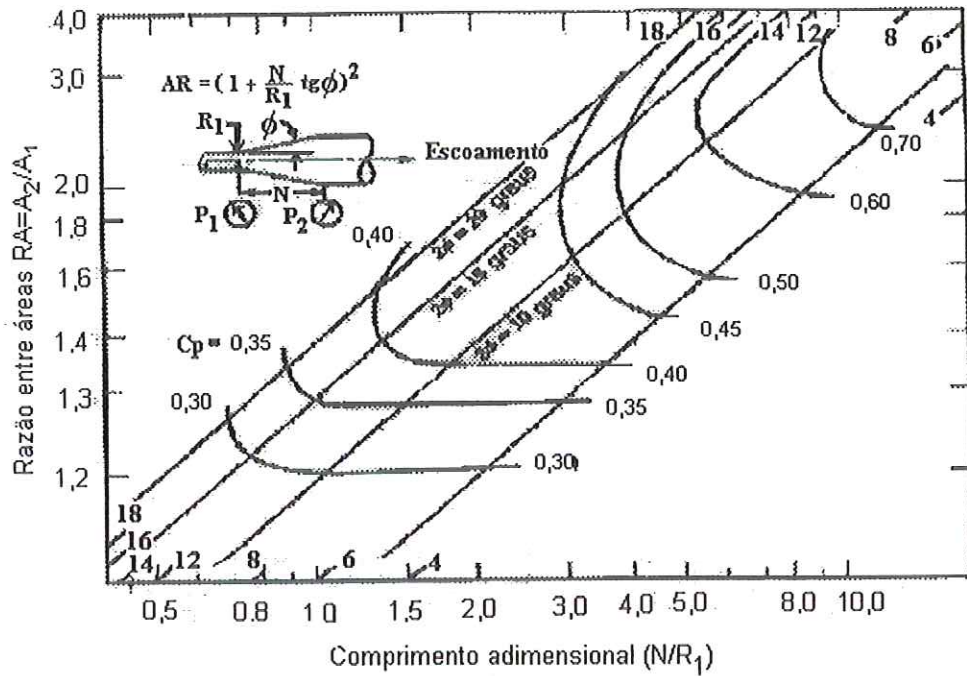


Figura 17 - Diagrama do coeficiente de recuperação de pressão, (C_p).

Fonte: Fox et al. (1992)


3) Aplicar a equação de Bernoulli para determinar a velocidade na saída do difusor (V_2) e na saída do bocal (V_3). Considerar a velocidade do gás (V_2) constante ao longo do monólito.

4) Cálculo da perda de carga localizada (h_{lm}) dada por:

$$h_{lm} = \frac{V_1^2}{2} \left[1 - \left(\frac{A_1}{A_2} \right)^2 - C_p \right] \quad (36)$$

$$h_{lm} = K_c \left(\frac{V_1^2}{2} \right) \quad (37)$$

Tabela 4 – Coeficiente de perdas (K) para contrações graduais: dutos redondos e retangulares. Fonte: Fox et al. (1992).

		Ângulo Incluso, θ , Graus						
		A_2/A_1	10	15-40	50-60	90	120	150
	0,50	0,05	0,05	0,06	0,12	0,18	0,24	0,26
	0,25	0,05	0,04	0,07	0,17	0,27	0,35	0,41
	0,10	0,05	0,05	0,08	0,19	0,29	0,37	0,43

Nota: Os coeficientes baseiam-se em $h_{lm} = K(V_2^2/2)$

5) Cálculo da perda de carga (ΔP).

$$\Delta P = h_{lm} * \rho_{ar} \quad (38)$$

4.2 – Ensaio Dinamométricos.

A análise do comportamento dinâmico do conversor catalítico de oxidação Pt/Pd, conta com o planejamento de ensaios que permitem comprovar sua eficiência catalítica em diferentes regimes de funcionamento do motor. O planejamento de experimentos foi desenvolvido adotando-se parâmetros de variação da operação do motor, que alteram as concentrações dos gases de escape. Tais parâmetros de variação do MCI são indicados como:

1 – Rotações do Motor.

1500 rpm, 2000 rpm, 2500rpm, 3000 rpm e 3500rpm.

2 – Abertura da Borboleta do Motor.

50%

3 – Fator de excesso de ar.

A variação do fator de excesso de ar promove faixas de misturas rica e pobre.

1º Passo: Operar o motor sem alterar o fator de excesso de ar.

2º Passo: Alterar o fator de excesso de ar para a faixa rica, usando o software gerenciador da central eletrônica (SGCE);

3º Passo: Alterar o fator de excesso de ar para a faixa pobre, usando o software gerenciador da central eletrônica (SGCE);

4 – Ponto de ignição.

1º Passo: Ângulo de ignição com funcionamento normal do motor.

2º Passo: Avançar o ponto de ignição do motor com auxílio do SGCE;

3º Passo: Atrasar o ponto de ignição do motor com auxílio do SGCE.

O planejamento de experimentos sem aplicação do conversor catalítico foi realizado com 3 ensaios, com aplicação de uma carga constante de 50% a três rotações distintas.

Tabela 5 - Planejamento do ensaio sem aplicação do conversor catalítico no MCI.

Abertura da Borboleta	Rotação	Combustível	Emissões
50%	1500, 2000, 2500, 3000, 3500	Álcool hidratado	NO _x , THC, CO, CO ₂ , O ₂

Nos ensaios do motor sem aplicação do conversor catalítico foram medidas as seguintes variáveis:

- a) Força no dinamômetro;
- b) Ângulo de ignição;
- c) Consumo do combustível;
- d) Tomadas de temperaturas do ar, da água de arrefecimento, do coletor de escape e do óleo lubrificante;
- e) Tomada de pressão no bocal;
- f) Concentração dos constituintes dos gases de exaustão.

O planejamento de experimento com aplicação do conversor catalítico desativado “A” no MCI, sem alterar sua configuração de funcionamento com o software ECM-2001, foi realizado de acordo com a tabela (6)

Tabela 6 - Planejamento de experimentos do MCI com aplicação do catalisador “A” sem alterar a configuração normal do motor.

Abertura da Borboleta	Rotação	Combustível	Emissões
50% de carga	1500, 2000, 2500, 3000, 3500	Álcool hidratado	NO _x , HC, CO, CO ₂ , O ₂

O planejamento de experimento com aplicação do conversor catalítico “B” no MCI, primeiramente sem alterar sua configuração normal de funcionamento. Em seguida, modifica-se sua configuração de funcionamento com o software ECM-2001, foi realizado de acordo com a tabela (7)

Tabela 7 - Planejamento de experimentos do MCI com aplicação do catalisador “B” variando o fator de excesso de ar e do ponto de ignição.

Etapa	Abertura da Borboleta	Rotação	Combustível	Ponto de ignição	Fator de excesso de ar	Emissões
A	50% de carga	1500, 2000 2500, 3000 3500	Álcool hidratado	Normal	Normal	NOx, HC, CO, CO ₂ , O ₂
B	50% de carga	1500, 2000 2500, 3000 3500	Álcool hidratado	Normal	Variar	
C	50% de carga	1500, 2000 2500, 3000 3500	Álcool hidratado	Variar	Normal	

Nos ensaios do motor com aplicação do conversor catalítico foram medidas as seguintes variáveis:

- a) Força no dinamômetro;
- b) Ângulo de ignição;
- c) Consumo do combustível;
- d) Tomadas de temperaturas do ar, da água de arrefecimento, do coletor de escape e do óleo lubrificante;
- e) Tomada de pressão no bocal;
- f) Concentração dos constituintes dos gases de exaustão antes e depois do conversor catalítico;
- g) Variação da pressão no catalisador;
- h) Variação da temperatura no catalisador;

4.3 - Cálculo do Fator de Excesso de Ar

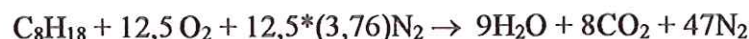
Os combustíveis utilizados neste trabalho foram:

1) O álcool hidratado que possui grau alcoólico de 92 INPM, ou seja, corresponde a 92 % de álcool em peso, sendo o complemento de 8% de água.

2) As misturas de 5% e 10% de gasolina comum no álcool hidratado, sendo que a gasolina já apresenta na sua composição 26% de álcool anidro.

As razões de ar-combustível do álcool hidratado e das misturas álcool-gasolina podem ser calculadas da seguinte forma:

a) Gasolina pura.



Como o ar é uma mistura gasosa de oxigênio e nitrogênio, seu número de moles é a soma dos números de moles de oxigênio e de nitrogênio. Logo,

$$n_{(\text{ar})} = n_{(\text{O}_2)} + n_{(\text{N}_2)} = 12,5 + 47 = 59,7 \text{ moles de ar}$$

O número de moles do combustível é dado por:

$$n_{(\text{C}_8\text{H}_{18})} = 1 \text{ moles de gasolina pura}$$

A razão de ar-combustível molar (AC_M) é expressa como,

$$\text{AC}_M = \frac{n(\text{ar})}{n(\text{C}_8\text{H}_{18})} = \frac{59,5}{1} = 59,5 \text{ moles de ar/ moles de C}_8\text{H}_{18} \quad (39)$$

De outra forma pode-se utilizar a massa como base.

$$m_{(ar)} = n_{(ar)} * M_{(ar)} \quad (40)$$

Da tabela (8) a massa molecular do ar $M_{(ar)}$ é igual a 28,96 kg/mol

Substituindo os valores na equação (46), tem-se:

$$m_{(ar)} = 59,5 * 28,96$$

$$m_{(ar)} = 1723,12 \text{kg}$$

As massas molares do carbono e hidrogênio para a equação estequiométrica da gasolina pura são:

$$m_{(C_8H_{18})} = n_{(C)} * M_{(C)} + n_{(H)} * M_{(H)} \quad (41)$$

$$m_{(C)} = 8 * 12 = 96$$

$$m_{(H)} = 18 * 1 = 18$$

$$m_{(C_8H_{18})} = 96 + 18 = 114 \text{kg}$$

Então, a razão de ar-combustível mássica (AC_m) é dada por:

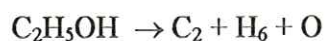
$$AC_m = \frac{m_{(ar)}}{m_{(C_8H_{18})}} = \frac{1723,12}{114} = 15,11 \text{ kg de ar/ kg de combustível}$$

Tabela 8 – Indica as fórmulas químicas e as massas moleculares dos gases e misturas gasosas mais utilizadas nos cálculos de combustão. Fonte: Slabaugh, Wendell H. et al (1982).

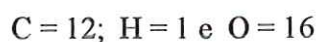
Gás	Fórmula Química	Massa Molecular
Ar	-----	28,97
Butano	C ₄ H ₁₀	58,124
Dióxido de Carbono	CO ₂	44,01
Monóxido de Carbono	CO	28,01
Etano	C ₂ H ₆	30,07
Etileno	C ₂ H ₄	28,054
Hélio	He	4,003
Hidrogênio	H	2,015
Metano	CH ₄	16,04
Nitrogênio	N ₂	28,016
Octano	C ₈ H ₁₈	114,22
Oxigênio	O ₂	32
Propano	C ₃ H ₈	44,097
Vapor d'água	H ₂ O	18,016

O cálculo da razão (AC) pode ser conseguido também pela aplicação da equação (2), como será visto a seguir.

b) Álcool anidro.



Os números atômicos do carbono, hidrogênio e oxigênio são:



As massas molares do carbono e hidrogênio para a equação estequiométrica da gasolina pura são:

$$C = 2 \times 12 = 24$$

$$H = 6 \times 1 = 6$$

$$O = 1 \times 16 = 16$$

$$\text{Total} = 24 + 6 + 16 = 46 \text{ mol}$$

Logo calculando os percentuais do álcool anidro tem-se:

$$C = \frac{M(C)}{M(\text{total})} = \frac{24}{46} = 0,5217\%$$

$$H = \frac{M(H)}{M(\text{total})} = \frac{6}{46} = 0,1304\%$$

$$O = \frac{M(O)}{M(\text{total})} = \frac{16}{46} = 0,3478\%$$

Aplicar os valores encontrados na equação (2).

$$\frac{A}{C} = \frac{100}{23} \left(\frac{8}{3} C + 8H + S - O \right)$$

$$\frac{A}{C} = \frac{100}{23} \left(\frac{8}{3} \times 0,1304 + 8 \times 0,1304 - 0,3478 \right)$$

$$\frac{A}{C} = 9,07 \text{ kg ar/kg combustível}$$

c) Álcool hidratado

O álcool utilizado nos ensaios possui 92 INPM, ou seja, 92% de álcool puro.



$$92\% + 8\% = 100\%$$

$$46 + K = X$$

Aplica-se uma regra de três simples para determinar X.

$$X = \frac{46 * 100}{92} = \frac{4600}{92} = 50$$

Logo, K = 4

Para as massas moleculares temos:

$$C = 2 \times 12 = 24$$

$$H = 6 \times 1 = 6$$

$$O = 1 \times 16 = 16$$

$$\text{Total} = 24 + 6 + 16 = 46 \text{ mol} + 4 \text{ mol} = 50 \text{ mol}$$

Logo calculando os percentuais do álcool hidratado tem-se:

$$C = \frac{M(C)}{M(\text{total})} = \frac{24}{50} = 0,48\%$$

$$H = \frac{M(H)}{M(\text{total})} = \frac{6}{50} = 0,12\%$$

$$O = \frac{M(O)}{M(\text{total})} = \frac{16}{50} = 0,32\%$$

$$K = \frac{M(K)}{M(\text{total})} = \frac{4}{50} = 0,08\%$$

Aplicar os valores encontrados na equação (2).

$$\frac{A}{C} = \frac{100}{23} \left(\frac{8}{3} C + 8H + S - O \right)$$

$$\frac{A}{C} = \frac{100}{23} \left(\frac{8}{3} \times 0,48 + 8 \times 0,12 - 0,32 \right)$$

$$\frac{A}{C} = 8,33 \text{ kg ar/kg combustível}$$

d) Mistura de álcool hidratado mais 5% de gasolina comum.

A gasolina comum utilizada nos ensaios possui 26% de álcool anidro adicionada na sua composição. Para análise em massa das percentagens de 5% e 10% de gasolina comum aplicada na mistura álcool-gasolina faz-se o necessário desmembramento em gasolina pura, álcool anidro e álcool hidratado da seguinte forma:

Para 1litro da mistura álcool-gasolina tem-se: 0,05litros de gasolina comum e 0,95litros de álcool hidratado.

(0,05 litros de gasolina comum) x (26% álcool anidro) = 0,013litros de álcool anidro.

(0,05 litros de gasolina comum) – (0,013litros de álcool anidro) = 0,037litros de gasolina pura.

Sabe-se que a densidade é dada por: $\rho = \frac{m}{V}$

Logo, a massa de combustível (m) será igual a densidade (ρ) multiplicada pelo volume (V) de combustível, ou seja,

$$m = \rho \cdot V \quad (42)$$

De acordo como Soto (1999) as densidades destes combustíveis obtidas experimentalmente são:

$$\rho_{\text{álcool hidratado}} = 0,810 \text{ kg/litro}$$

$$\rho_{\text{álcool anidro}} = 0,790 \text{ kg/litro}$$

$$\rho_{\text{gasolina pura}} = 0,742 \text{ kg/litro}$$

Aplicando-se os valores das densidades na equação (42), temos:

$$0,013\text{litros de álcool anidro} \times 0,790\text{kg/litro} = 0,01027 \text{ kg de álcool anidro}$$

$$0,037\text{litros de gasolina pura} \times 0,742\text{kg/litro} = 0,02745\text{kg de gasolina pura}$$

$$0,95\text{litros de álcool hidratado} \times 0,810\text{kg/litro} = 0,7695\text{kg de álcool hidratado.}$$

Então, para 1 litro da mistura de combustíveis tem-se 0,80722kg da mesma mistura.

A quantidade de ar necessária para queimar a mistura de combustíveis é determinada pela razão ar-combustível teórica multiplicada pela quantidade mássica de cada combustível na mistura, como segue:

(9,07kg de ar/ kg de combustível) x (0,01027kg de álcool anidro) = 0,0931489kg de ar
 (15,23kg de ar/kg de combustível) x (0,02745 kg de gasolina pura) =0,4180635kg de ar
 (8,33kg de ar / kg de combustível) x (0,7695kg de álcool hidratado) = 6,409935kg de ar

Logo para queimar 1litro da mistura álcool-gasolina são necessários 6,9211kg de ar.

A razão ar-combustível teórica da mistura é dada por:

$$\left(\frac{A}{C}\right)_T = \frac{6,9211}{0,80722} = 8,57kg_{ar} / kg_{comb}$$

e) Mistura de álcool hidratado mais 10% de gasolina comum.

Para 1litro da mistura álcool-gasolina tem-se:

0,10litros de gasolina comum e 0,90litros de álcool hidratado.

(0,10 litros de gasolina comum) x (26% álcool anidro) = 0,026litros de álcool anidro.

(0,10 litros de gasolina comum) – (0,026litros de álcool anidro) = 0,074litros de gasolina pura.

De forma análoga, aplicando-se os valores das densidades na equação (42), temos:

0,026litros de álcool anidro x 0,790kg/litro = 0,02054 kg de álcool anidro

0,074litros de gasolina pura x 0,742kg/litro = 0,05491kg de gasolina pura

0,90litros de álcool hidratado x 0,810kg/litro = 0,729kg de álcool hidratado.

Então, para 1 litro da mistura volumétrica tem-se 0,80444kg de mistura mássica.

A quantidade de ar necessária para queimar a mistura será:

$$\begin{aligned} & (9,07\text{kg de ar/ kg de combustível}) \times (0,02054\text{kg de álcool anidro}) = 0,1862978\text{kg de ar} \\ & (15,23\text{kg de ar/kg de combustível}) \times (0,05491\text{ kg de gasolina pura}) = 0,8362793\text{kg de ar} \\ & (8,33\text{kg de ar / kg de combustível}) \times (0,729\text{kg de álcool hidratado}) = 6,07257\text{kg de ar} \end{aligned}$$

Logo para queimar 1litro da mistura álcool-gasolina são necessários 7,0951471kg de ar.

A razão ar-combustível teórica da mistura é dada por:

$$\left(\frac{A}{C}\right)_T = \frac{7,0951471}{0,80444} = 8,82\text{kg}_{ar} / \text{kg}_{comb}$$

5 – CONSTRUÇÃO EXPERIMENTAL.

5.1 – Descrição da Bancada de Testes.

A figura (18) ilustra o esquema da bancada de testes composta por um motor de combustão interna de 4 cilindros movido a álcool de capacidade volumétrica de 1,987 litros, que está acoplado numa bancada dinamométrica do tipo corrente de Foucault, a qual permite variar as condições de funcionamento do motor, em relação a rotação e a carga.

Na variação do fator de excesso de ar ou do ponto de ignição do motor de combustão interna foi utilizado um instrumento denominado emulador Bit Power que mapeia as centrais dos automóveis com injeção eletrônica, através do software ECM 2001, o qual permite visualizar e modificar os mapas em gráficos 2D e 3D, hexadecimal, ou em tabelas decimais usando drivers que indicam ao programa a exata posição e o funcionamento do mapeamento.

No sistema de exaustão do motor está instalado um conversor catalítico Pt/Pd que trata cataliticamente dos gases provenientes da combustão da mistura ar-combustível. O conversor catalítico Pt/Pd é do tipo oxidação, pois oxida o monóxido de carbono e hidrocarbonetos, mas não consegue reduzir os óxidos de nitrogênio fora da faixa estequiométrica de funcionamento do motor. Na entrada e saída do conversor catalítico foram instalados termopares e tomadas de pressão que determinaram as temperaturas e as perdas de carga no catalisador indicada no manômetro de mmH₂O. O controle do escoamento dos gases enviados para o analisador de gases foi efetuado com auxílio de duas válvulas reguladoras de gases do tipo engate rápido de $\frac{1}{2}$ " , por onde os gases eram conduzidos através de uma serpentina trocadora de calor e em seguida escoavam por dois filtros para retirada do condensado, como ilustrado na figura (21), antes de atingir o analisador de gases; esta precaução de evitar a entrada de condensado no analisador de gases, diminui a possibilidade de erros na medida e a corrosão.

O microcomputador PC₁ é aplicado juntamente com o software do emulador para gerenciar a central eletrônica. O microcomputador PC₂ indica, através dos termopares, as temperaturas do motor e do conversor catalítico.

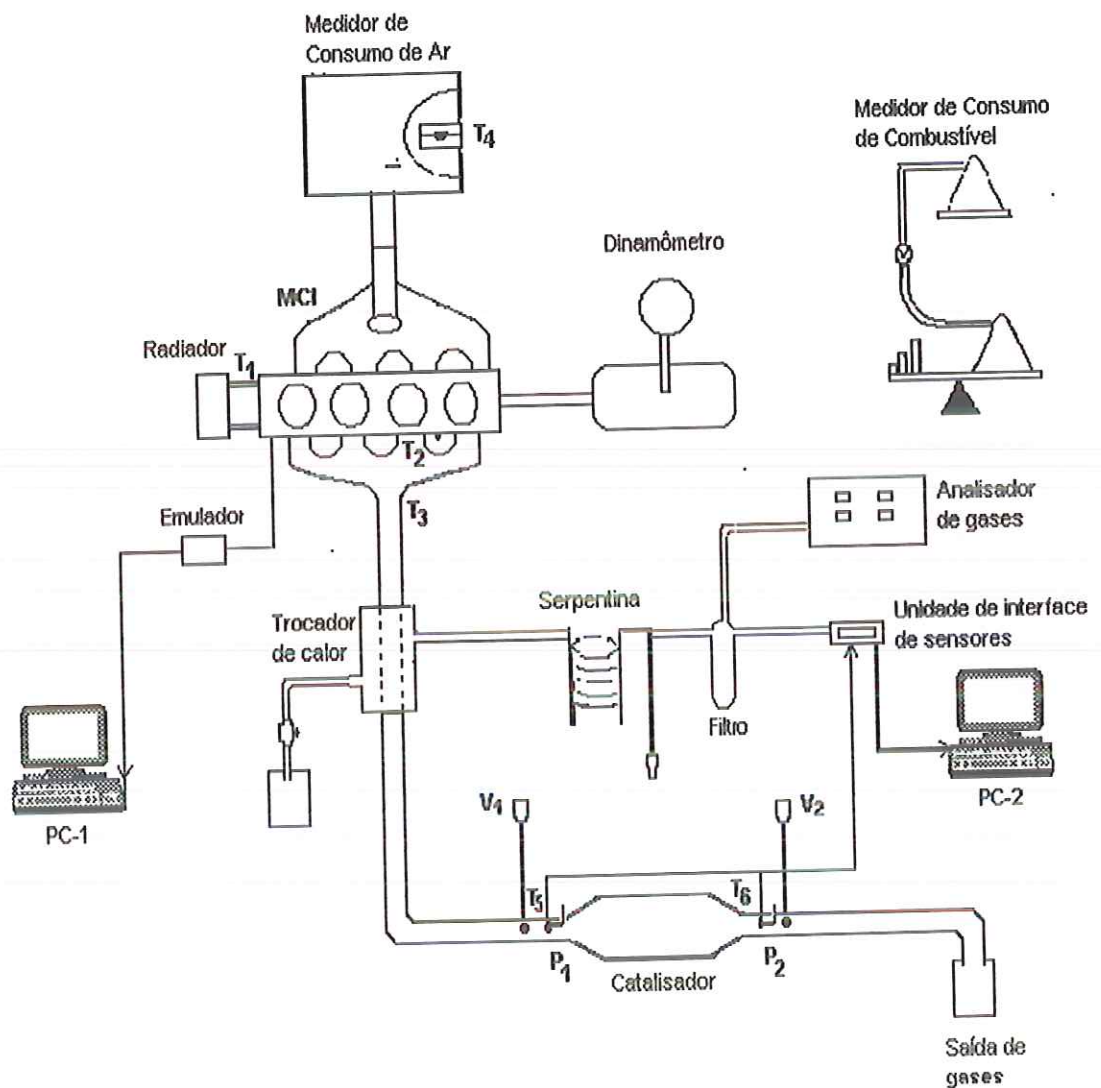


Figura 18 – Diagrama Esquemático da Bancada Experimental.

A figura (19) ilustra a bancada de testes do motor de combustão interna movido a álcool acoplado ao dinamômetro e do conversor catalítico Pt/Pd instalado no sistema de exaustão com respectivos termopares, tomadas de pressão, aparelho gerenciador da central eletrônica, serpentina trocadora de calor e os filtros para retenção do condensado.



Figura 19 - Bancada Experimental

A figura (20) indica as tomadas de pressão, instaladas na entrada e saída no conversor catalítico, são acopladas no mesmo suporte do termopar e são ligadas pelas mangueiras de 3/8" ao manômetro de mmH₂O, que indica a variação de pressão estática no catalisador em mmH₂O.



Figura 20 – Tomadas de temperatura e pressões na entrada e saída do catalisador.

O sistema de aquisição das temperaturas consiste de um microcomputador PC-486, o qual possui dois cartões conversores analógico-digital instalados em sua placa mãe; o controle do sistema de aquisição de dados é feito pelo programa Workbench desenvolvido pela Strawberry Tree - USA; dois terminais de conexões modelo T71-TC (terminal de compensação) de 16 canais com 12 bits de resolução.

A preparação dos termopares foi realizada no laboratório de motores, da seguinte forma: os fios de cobre são introduzidos num suporte de alumina, o qual é revestido por uma manta de isolamento térmico, para evitar a troca de calor com o meio e em seguida aplica-se um aparelho de soldagem que gera um arco voltaico, através da descarga controlada por um banco de capacitores em atmosfera não oxidante de argônio, para unir as extremidades dos dois fios de cobre formando um nó, de alta sensibilidade térmica. Os termopares foram instalados no motor de combustão interna e no conversor catalítico, os quais indicam as variações de temperatura do líquido de arrefecimento, da admissão do ar no bocal, dos coletores de admissão e escape, do óleo lubrificante, do bulbo úmido e dos gases de exaustão que escoam pelo catalisador.

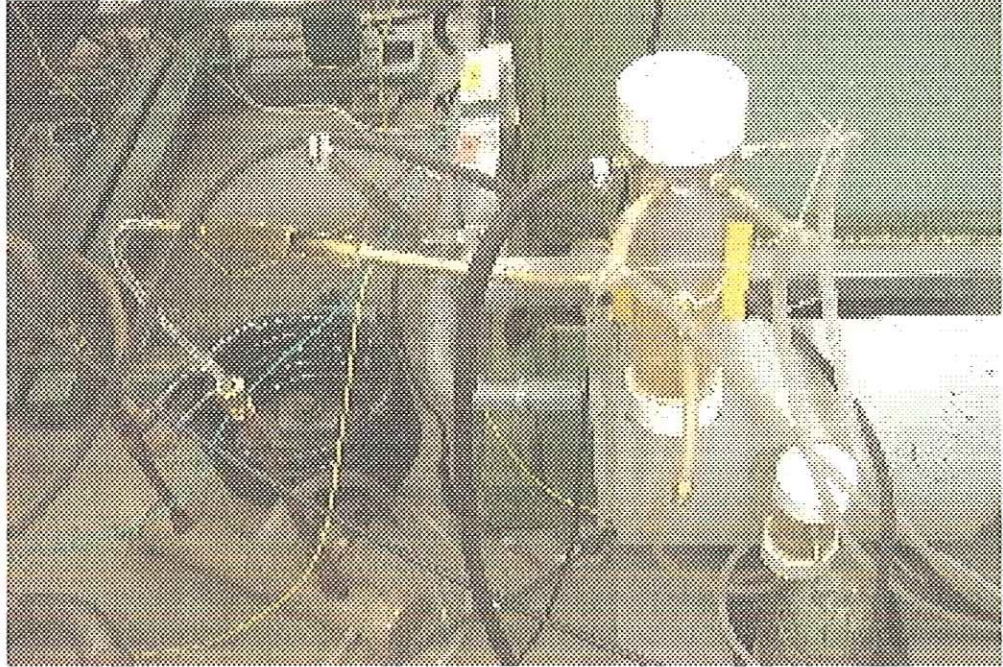


Figura 21 – A serpentina à esquerda e os dois filtros à direita servem para retenção do condensado.

Segundo Heywood (1998) a análise da maioria dos gases de exaustão é feita por aparelhos padrões tais como: 1º) FID – Detector de Ionização da Chama, que corresponde a um eficaz contador de carbono, ou seja, os hidrocarbonetos contidos nos gases de exaustão são queimados em uma pequena chama de ar-hidrogênio, produzindo íons em uma quantidade proporcional ao número de átomos de carbonos queimados. 2º) NDIR – Analisador Infravermelho não Dispersivo, no qual ocorre absorção por infravermelho dos hidrocarbonetos em uma célula de amostra dos gases da exaustão, que são comparados pela absorção de uma célula de referência usada para determinar esta concentração. Os valores de hidrocarbonetos medidos pelo analisador FID são aproximadamente duas vezes o valor medido no analisador NDIR.

A figura (22) ilustra o analisador de gases infravermelho TM 131, adquirido pela Tecnomotor, que utiliza uma célula eletroquímica para medição das concentrações de CO, CO₂ e O₂. Para as medições de NO_x aplica-se uma célula eletrônica. O analisador foi calibrado com propano (C₃H₈), pela empresa Tecnomotor. A aferição do aparelho foi realizada no laboratório de motores, com uma garrafa de 1600ppm de NO e outra de 4% de CO, fornecidas pela WHITE-MARTINS Gases Industriais S/A com certificado de aferição e garantia de 60 meses. A medida ilustrada no visor de THC, fornecida em ppm, deve ser multiplicada por dois para obter uma estimativa da atual concentração dos hidrocarbonetos.

O analisador de gases possui o recurso de trabalhar em conjunto com o microcomputador PC₁ através de um software TMS ou THOR, que permite gerar gráficos e planilhas das concentrações e determinar a eficiência catalítica. Além disto, possibilita medir a rotação, CO corrigido, valor do fator de excesso de ar e diluição. No caso das funções CO corrigido e diluição tem o objetivo de indicar possíveis problemas no sistema, como estradas “falsas” de ar, escapamento furado, etc.

Algumas principais precauções devem ser tomadas no manuseio do analisador de gases. Antes das medições devem-se:

- 1 – Checar a condensação de água nas mangueiras, aspirando-as sempre para cada bateria realizada, evitando assim possíveis erros de medição.
- 2 – Checar a existência de entradas de ar falsas, para evitar diluição da mistura.
- 3 – Supervisionar o filtro do analisador e trocá-lo periodicamente.
- 4 – Evitar mangueiras de teflon, pois apresentam concentrações de THC.

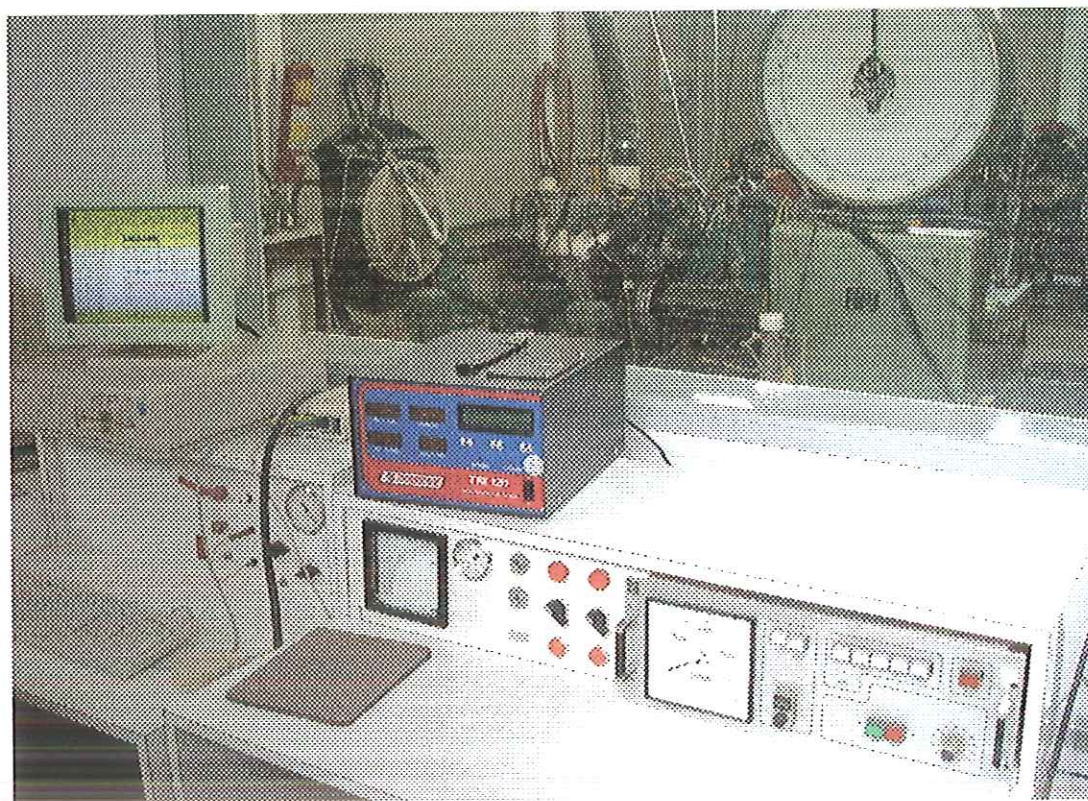


Figura 22 – Painel de controle do dinamômetro, analisador de gases, computador com registro de temperaturas e ao fundo bancada dinanométrica.

6 - Resultados Experimentais.

6.1 – Perda de Carga no Catalisador.

A figura (23) indica as perdas de carga experimental e a calculada de dois conversores catalíticos A e B: um desativado termicamente e o outro em boas condições de operação. O catalisador desativado “A” apresentou perda de carga menor do que o catalisador “B”, devido a menor vazão de gás na exaustão através deste, provocada pela diminuição das vazões de ar e combustível, resultando em menor potência do MCI (ver anexo B). Para os testes de perda de carga nos catalisadores adotou-se uma condição de funcionamento do MCI de 50% de abertura da borboleta com variação da rotação em 15000rpm, 2000rpm e 3000rpm, foi verificado que para uma rotação de 1500rpm do MCI as perdas de cargas experimentais foram de 1327Pa e 1560Pa nos respectivos catalisadores A e B, apresentando erro de aproximadamente 9,8% em relação a perda de carga calculada. Quando a rotação aumentou para 2000rpm, não foi observada alteração relevante entre a medida experimental de 1418Pa para a calculada de 1402Pa, apresentando um erro de 1,13% no catalisador desativado. Na rotação de 3000rpm houve um acréscimo maior na diferença das medidas, pois a perda de carga atingiu elevadas diferenças de pressão nos valores de 2289Pa e 2765Pa para as perdas experimentais nos catalisadores A e B, que quando comparadas às perdas calculadas, verificou-se aumento nos erros de 9,8% para o catalisador “A” e 11,6% para o catalisador “B”. Apesar dos erros apresentados o modelo responde bem para a determinação da perda de carga. Os erros apresentados podem ser devidos aos erros de medição e as hipóteses adotadas.

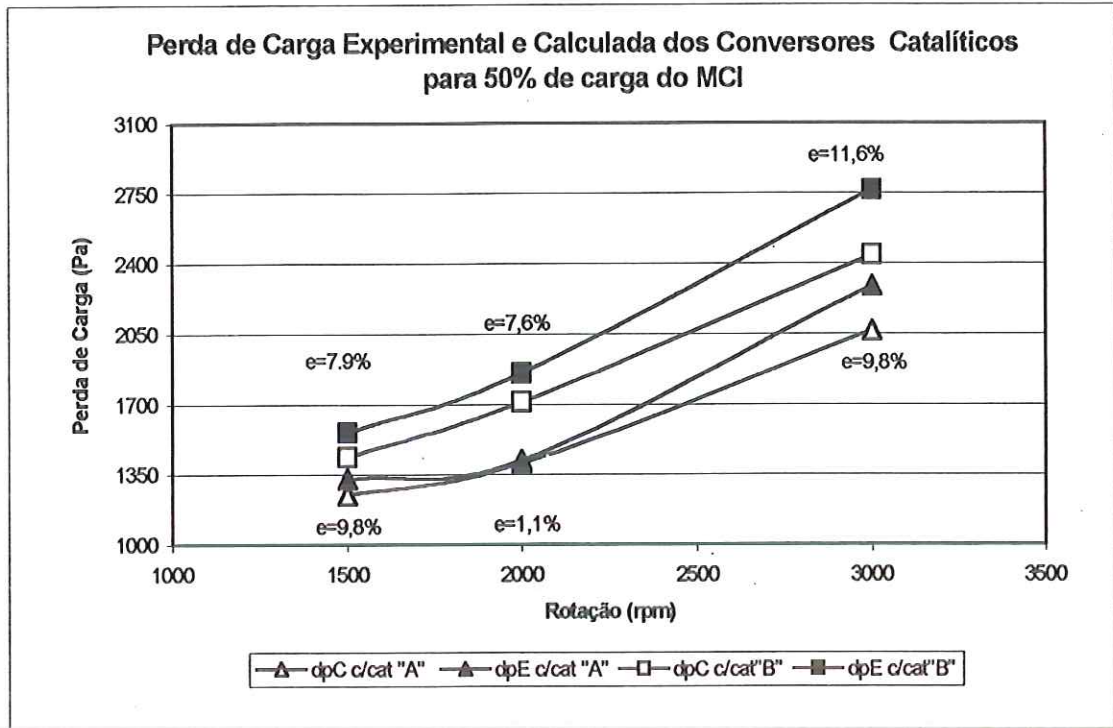


Figura 23 – Perda de carga experimental e calculada do catalisador Pt/Pd.

6.2 – Efeito do Catalisador na Potência, Consumo Específico de Combustível e Rendimento Global do MCI.

O motor de combustão interna foi ensaiado sem catalisador e depois com a introdução dos conversores catalíticos, sem alterar nenhum outro parâmetro do motor. As figuras (24) e (25) indicam a potência e o consumo de combustível do MCI sem e com instalação do catalisador Pt/Pd, na pressão atmosférica de 696mmHg e temperatura ambiente de 25°C, para as condições de operação a 50% de abertura da borboleta mantida constante e com rotações de 1500rpm, 2000rpm e 3000rpm controladas pelo dinamômetro. Primeiramente, ensaiou-se sem alterar a configuração normal da central eletrônica, observou-se que para a baixa rotação de 1500rpm, a potência adquirida foi de 20,83kWh no MCI sem

catalisador, que logo diminuiu para 18,06kWh com aplicação do catalisador “B” na exaustão, resultando numa perda de potência de 13,3%, e com a instalação do catalisador “A” a potência do MCI diminuiu para 14.4kWh aumentando a perda de potência para 31% em relação ao MCI sem catalisador, isto devido ao refluxo do escoamento dos gases provocado pelo catalisador, o consumo específico de combustível do MCI sem catalisador foi de 491,3kWh, porém os consumos específicos de combustível do MCI com os catalisadores A e B, para esse regime de rotação, foram mais elevados, cerca de 603,35g/kWh e 531,03g/kWh respectivamente, que correspondem a 18,6% e 7,5% de aumento em relação ao consumo de combustível do MCI sem catalisador. Quando a rotação atingiu 3000rpm a potência do MCI foi de 34,34kWh sem catalisador, diminuindo para 26,15kWh com instalação do catalisador “B”, e para 24,15kWh no catalisador “A”, proporcionando perdas de potência no MCI de 23,85% e de 29.67% com a instalação dos respectivos catalisadores. Observou-se nesta rotação um menor consumo específico de combustível do MCI sem catalisador cerca de 469,62g/kWh, enquanto que o menor consumo específico de combustível do MCI com catalisadores foi verificado no regime de 2000rpm. Para a rotação de 3500rpm o MCI apresentou potência máxima. Verifica-se ainda que o motor opera numa faixa em torno da mistura estequiométrica. Na etapa seguinte, foi empregado o software ECM-2001, gerenciador da central eletrônica, para manter o MCI com catalisador “B” numa razão de ar-combustível estequiométrica, ou seja, em $\lambda=1$, para as condições de operação em 50% de carga e rotações de 1500rpm a 3500rpm, observou-se que a curva de potência ficou intermediária entre as curvas de potência do motor sem catalisador e da potência de configuração normal do motor com catalisador “B”. Da mesma forma, a curva do consumo específico de combustível ficou intermediária entre o consumo específico de combustível sem catalisador e da curva de consumo com aplicação do catalisador “B”.

O rendimento global do motor de combustão interna representa a relação entre a potência no eixo do motor e a taxa de fornecimento de calor liberado na combustão. A figura (26) indica o rendimento do MCI a 50% de carga nas rotações entre 1500rpm a 3000rpm, observa-se que para a condição do MCI sem catalisador o rendimento global máximo foi de 0,307 na rotação de 3000rpm, enquanto que na condição do MCI com

catalisador "B" na condição de lambda constante e igual a um, o rendimento global máximo foi de 0,298 a 2000rpm, devido ao consumo específico de combustível ser mínimo nesta rotação.

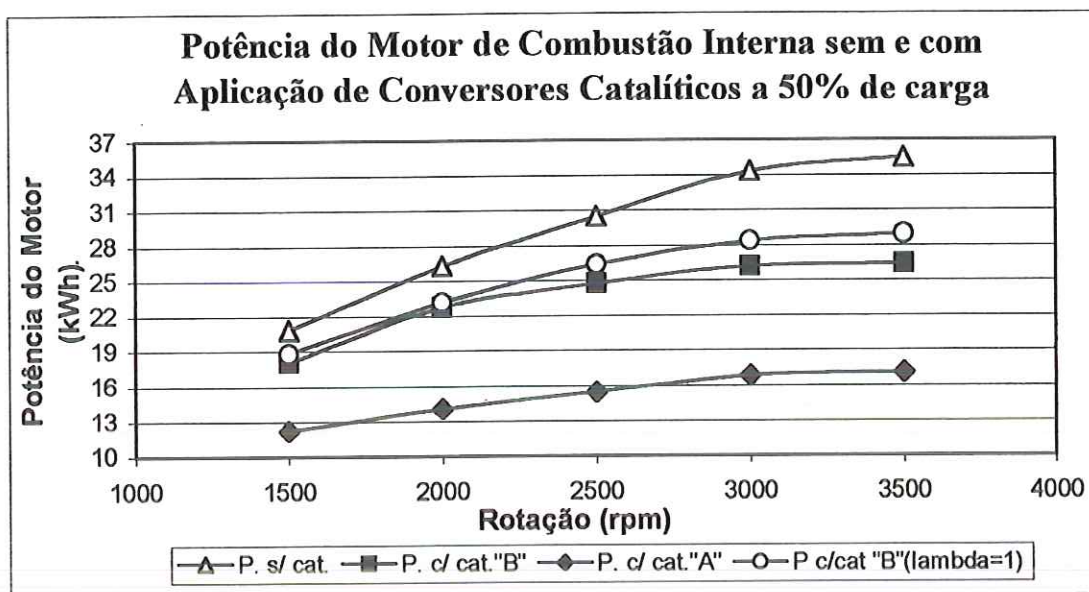


Figura 24 – Potência do MCI sem e com Aplicação dos Conversores Catalíticos.

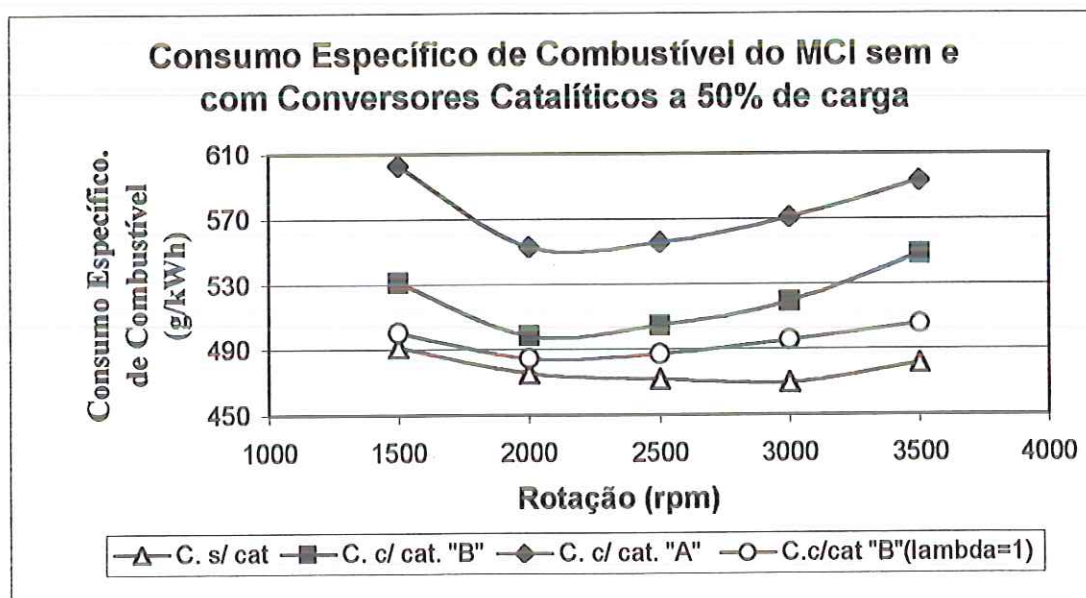


Figura 25 – Consumo Específico de Combustível do MCI sem e com Aplicação dos Conversores Catalíticos.

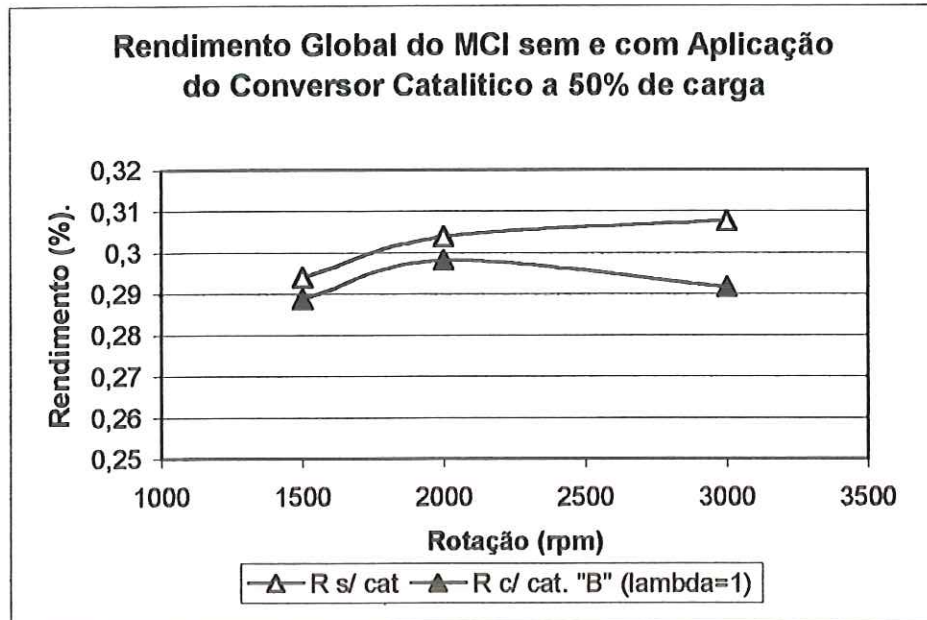


Figura 26 – Rendimento Global do MCI sem e com Aplicação do Catalisador “B”

6.3 – As Emissões da Exaustão na Entrada e Saída do Conversor Catalítico.

As figuras (27), (28), e (29) indicam as emissões de THC, CO e NOx na entrada e saída do conversor catalítico, numa condição de operação do MCI de 50% de abertura da borboleta nas rotações de 1500rpm a 3500rpm, sem alterar a configuração normal do motor pelo software ECM-2001, observou-se que as emissões de THC decrescem com o aumento da rotação na entrada do catalisador devido a crescente presença de oxigênio, dando maior eficiência catalítica no processo de oxidação. As concentrações de CO na entrada do catalisador diminuem até cerca de 2500rpm, onde o MCI opera em condições estequiométricas, acima desta rotação, as emissões de CO aumentam, por causa do enriquecimento da mistura em altas rotações. Ao contrário, das emissões de NOx que aumentam proporcionalmente à elevação da temperatura da câmara de combustão, que em 2500rpm atingi seu máximo pico de temperatura na faixa estequiométrica. Acima da rotação de 2500rpm diminuem as emissões de NOx, pois segundo (Heywood, 1998) as temperaturas

da câmara de combustão sofrem uma queda, decorrente do excesso de ar que resfria as paredes do cilindro de combustão.

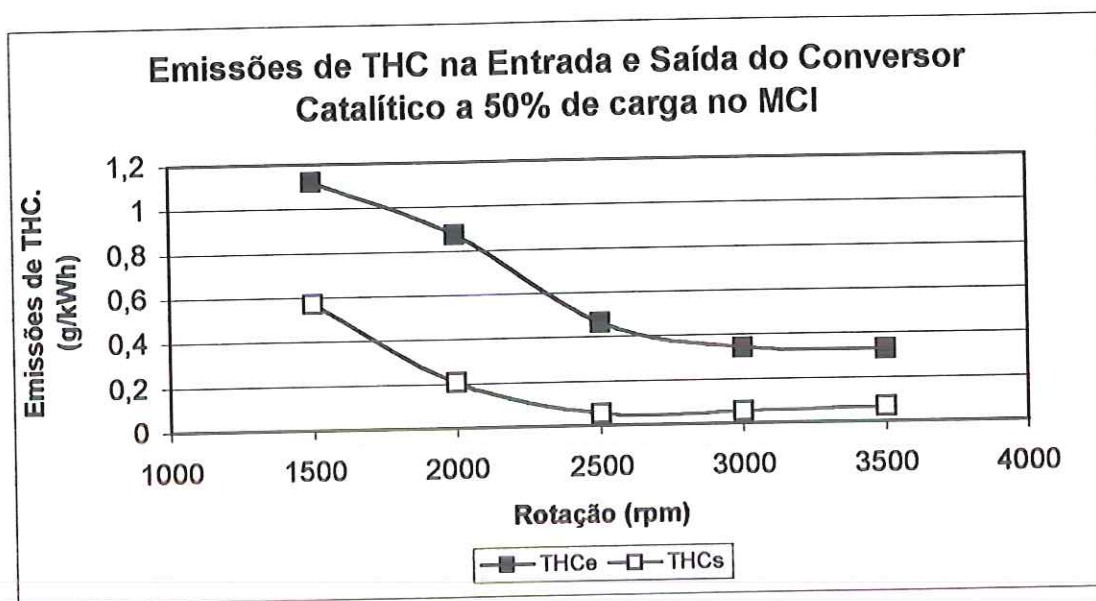


Figura 27 - Emissões de THC na entrada e saída do conversor catalítico.

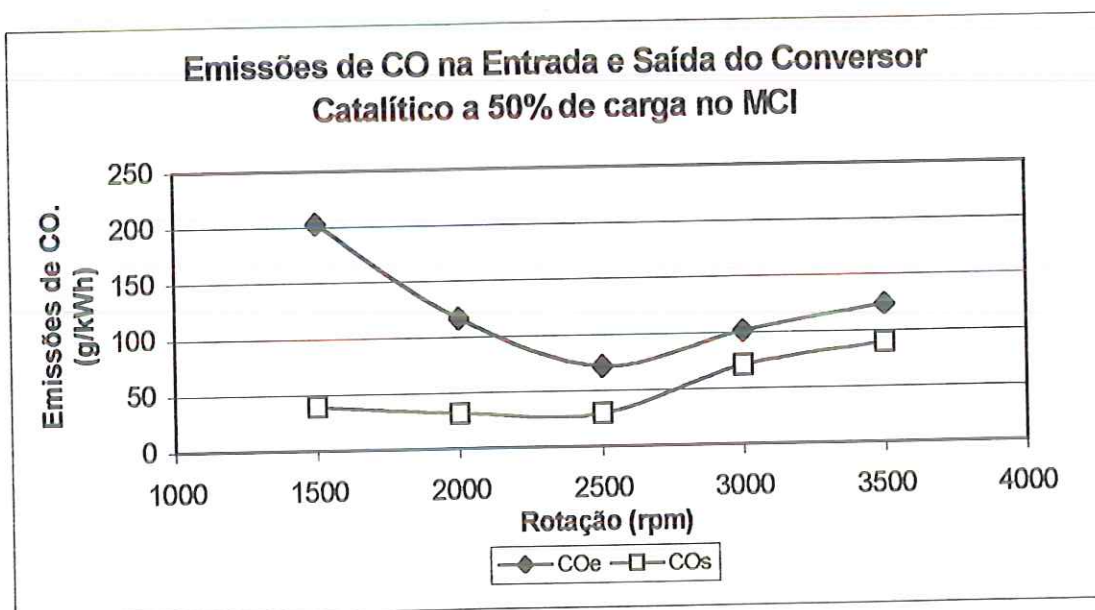


Figura 28 - Emissões de CO na entrada e saída do conversor catalítico.

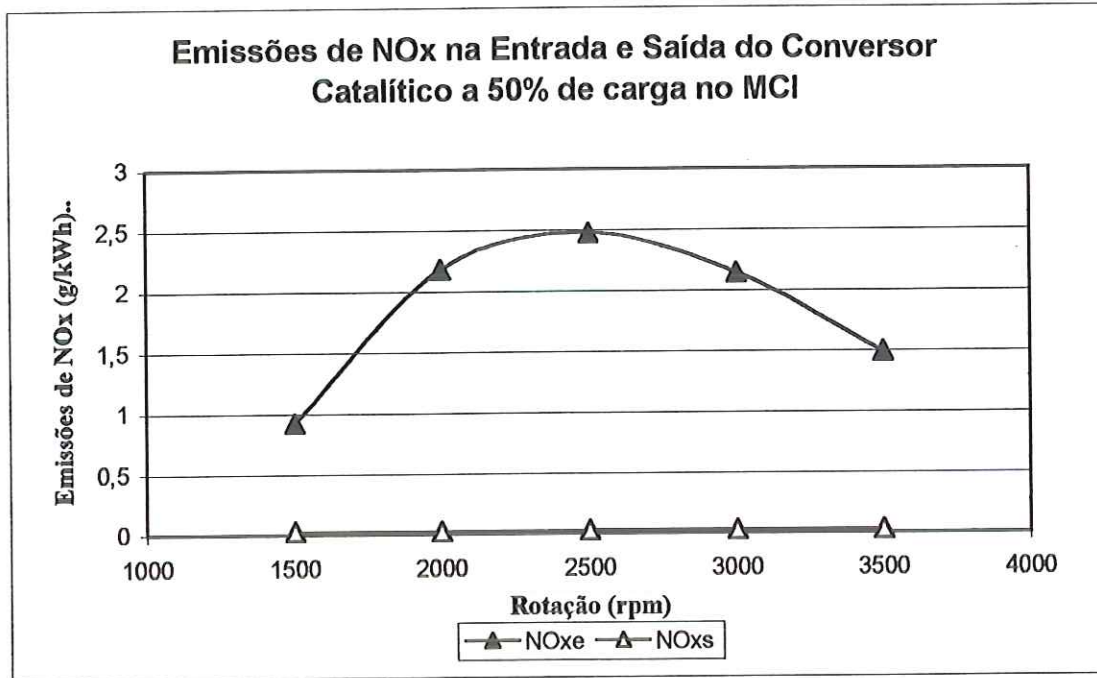


Figura 29 - Emissões de NOx na entrada e saída do conversor catalítico.

6.4 – As Emissões de Monóxido de Carbono e Hidrocarbonetos na Saída do Catalisador segundo as Normas Estabelecidas pelo PROCONVE 1997.

As figuras (30) e (31) indicam as concentrações de THC (ppm) e CO (%) na saída do catalisador “B”, nas condições de funcionamento do MCI a 50% de abertura da borboleta e nas rotações de 1500rpm a 3500rpm. O procedimento do ensaio conta com duas etapas. Na primeira etapa o fator de excesso de ar, λ , foi mantido estequiométrico ($\lambda=1$), com auxílio do software ECM 2001, em todas as rotações do MCI. Para a segunda etapa não se alterou o fator de excesso de ar com o software ECM 2001, ou seja, o MCI operou com sua configuração normal em todas as rotações.

De acordo com a tabela (3) os limites máximos de emissões da exaustão automotiva, estabelecida pelo PROCONVE 1997, reduz os níveis das emissões para abaixo de 0,5% CO e 100ppm THC.

Logo, para a primeira etapa, onde o MCI opera na faixa estequiométrica, os níveis das emissões de CO e THC na saída do catalisador, corresponderam satisfatoriamente aos limites padrões das emissões exigidas pelo PROCONVE 97. Porém, na segunda etapa, as concentrações de CO estavam acima dos limites padrões em todas rotações. Já as concentrações de THC, somente a partir de 2500rpm, apresentaram níveis compatíveis aos exigidos pelo PROCONVE 1997.

Na análise destes resultados fica evidente que os veículos não desenvolvidos com catalisador, necessitam de ajustes na razão ar-combustível, próximo à faixa estequiométrica. Este reajuste dos parâmetros de consumo de ar e combustível na central eletrônica permitem maior eficiência de conversão do catalisador, numa condição estequiométrica de funcionamento do MCI, o qual promove reduções das emissões de poluentes à atmosfera, melhorando a qualidade do ar.

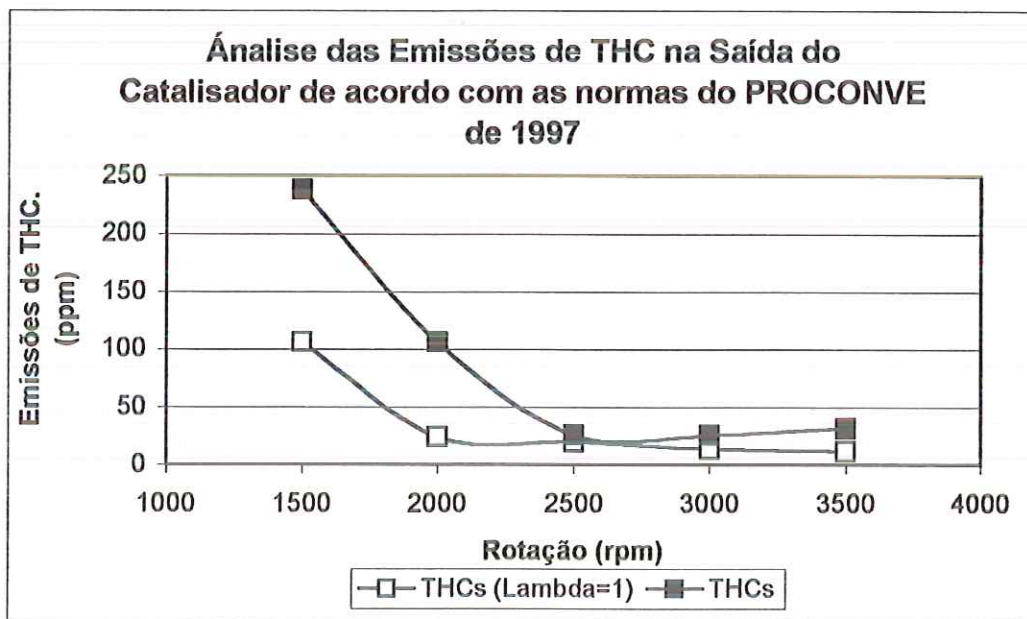


Figura 30 – Emissões de THC na saída do catalisador em relação às normas do PROCONVE 1997.

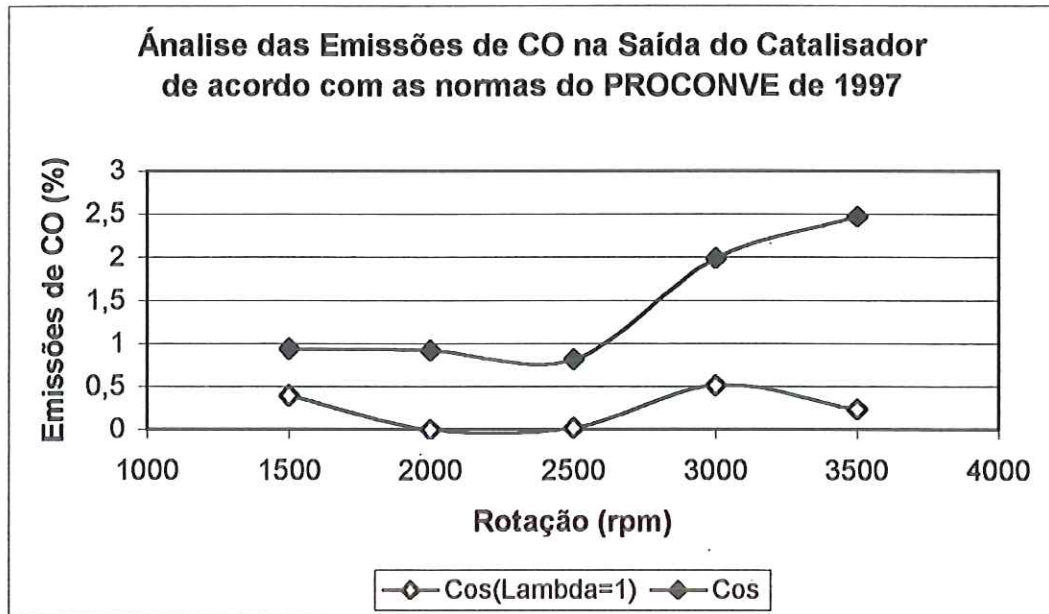


Figura 31 – Emissões de CO na saída do catalisador em relação às normas do PROCONVE 1997.

6.5 – O Efeito da Vazão dos Gases de Exaustão na Eficiência do Conversor Catalítico.

A variação da vazão dos gases de exaustão através do catalisador influencia diretamente em sua eficiência de conversão. A figura (32) ilustra esta relação de eficiência catalítica do catalisador e da vazão dos gases de exaustão do MCI, sem alterar sua configuração normal de funcionamento. As condições de operação do MCI foram a 50% de abertura da borboleta do acelerador e nas rotações de 1500rpm a 3500rpm. Verificou-se que na elevação da vazão de 25,26g/s a 30,65g/s, ocorreu máxima eficiência de conversão em torno de 88% de THC e 100% de NO_x, enquanto a eficiência de CO diminuiu para 58%, pois o MCI aproximou-se da condição estequiométrica. Acima da vazão de 30,65g/s as eficiências de conversão de THC e NO_x e CO tenderam a diminuir, devido ao baixo tempo de permanência dos gases através do catalisador e ao enriquecimento da mistura em altas rotações.

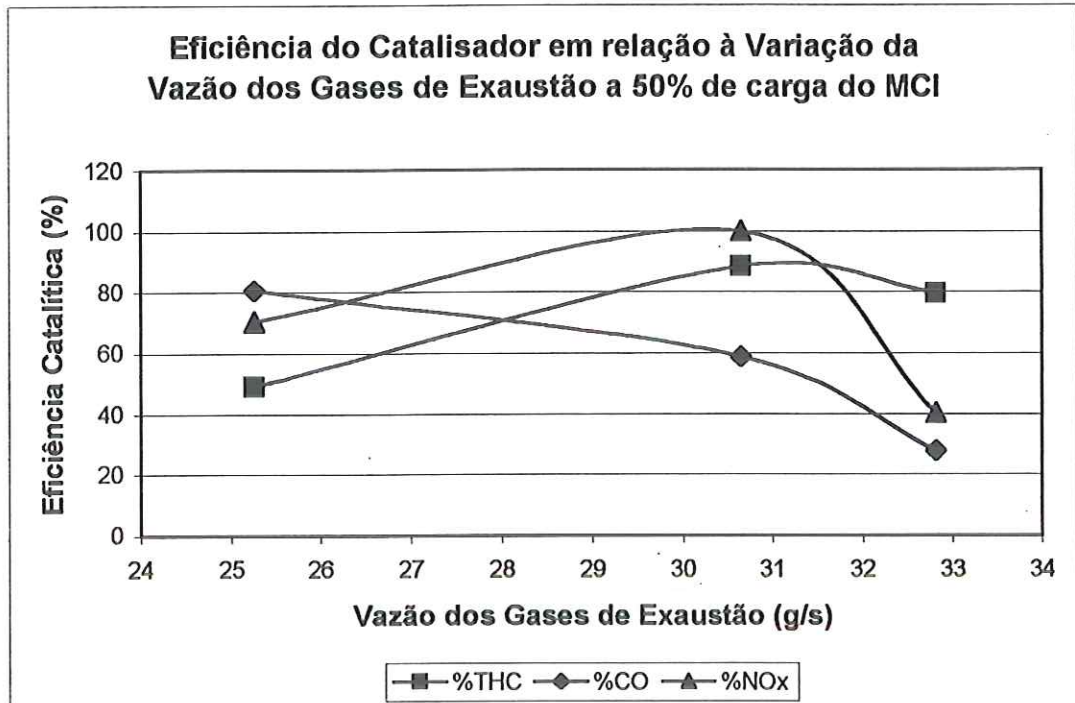


Figura 32 – Eficiência do Catalisador em relação à Vazão dos Gases da Exaustão.

6.6 – Influência da Variação do Ponto de Ignição na Potência e Consumo Específico de Combustível do MCI.

De acordo com Gunther e Kraus (1988) quando se tem uma composição uniforme da mistura, o tempo de ignição, que corresponde ao momento da inflamação da mistura até sua queima total, permanece constante. A referência da posição do eixo de manivelas e do pistão no ponto morto superior (PMS) em relação ao ponto de ignição, indica um ângulo em “graus do PMS”, que corresponde ao ângulo de ignição. Com a variação do ponto de ignição no MCI através do software ECM 2001, a potência e o consumo específico de combustível, tiveram comportamento como ilustrado na figura (33), onde com o crescente aumento do ponto de ignição para adiantado, proporcionou aumento na potência do MCI em 15%

passando de 19.94kWh a 23.49kWh, enquanto o consumo específico de combustível diminuiu com o crescente ângulo de ignição para adiantado.

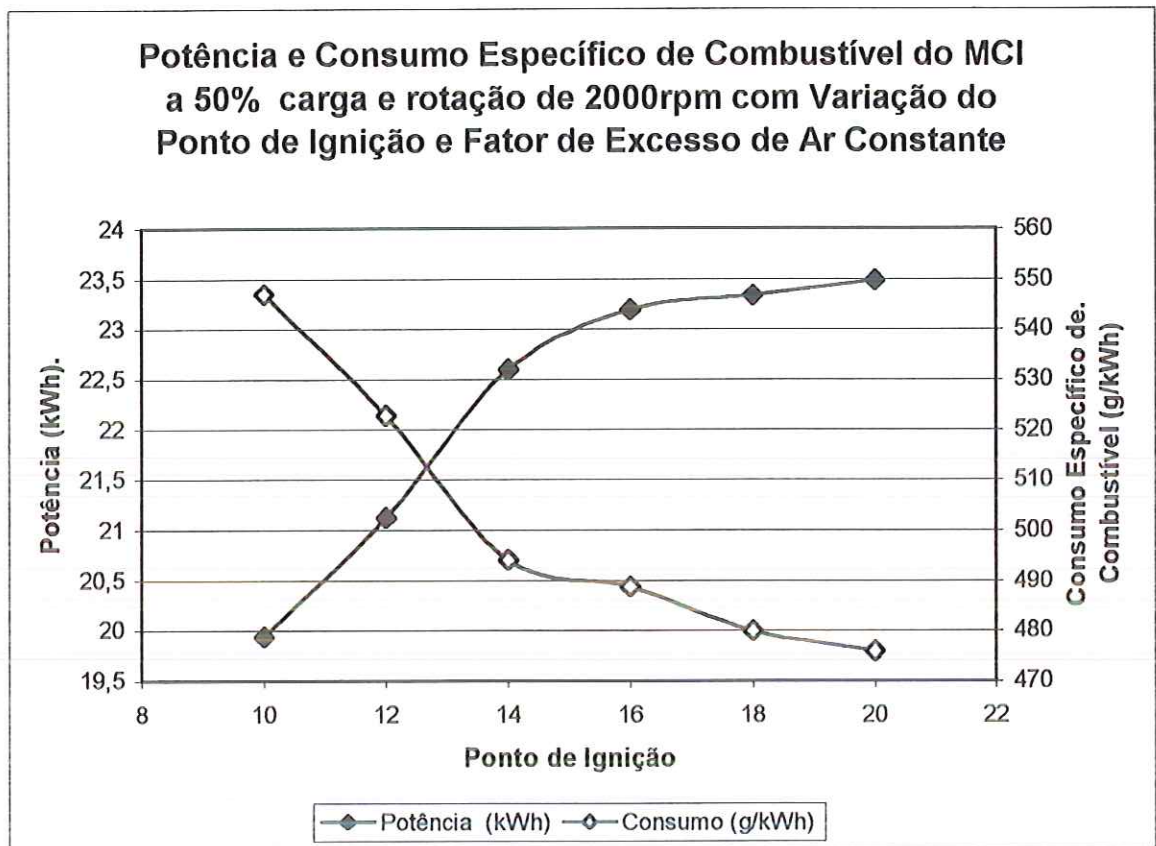


Figura 33 – Potência e Consumo Específico de Combustível do MCI em relação à Variação do Ponto de Ignição.

6.7 – Os Efeitos da Variação do Ponto de Ignição nas Emissões da Exaustão através do Conversor Catalítico.

As figuras (34), (35), e (36) ilustram as emissões de THC, CO e NO_x na entrada e saída do conversor catalítico, de acordo com a variação do ponto de ignição do MCI, alterado através do diagrama do ângulo de avanço do software ECM 2001, nas condições constantes de funcionamento a 50% de abertura da borboleta e 2000rpm. Primeiramente ensaiou-se com o ponto de ignição normal do motor a 14°, no qual foram medidas as emissões no catalisador, obtendo eficiência de 56% THC, 36% CO e 98,5% NO_x. Em seguida o ponto de ignição foi atrasado para 12° e 10°, resultando num aumento das emissões de THC e CO, devido a combustão incompleta, que elevou a quantidade de combustível não queimado na exaustão, suas respectivas eficiências catalíticas passaram a 78% THC e 39% CO, ao contrário, da emissão de NO_x que diminuiu pela falta de oxigênio e sua eficiência passou a 97% NO_x. Quando o ponto de ignição do MCI foi adiantado para 16°, 18° até atingir 20° na eminência de detonação, observou-se que as emissões de THC aumentaram principalmente no ângulo de 16°, ainda em combustão incompleta, porém diminuíram até atingir 18°. Entre os ângulos de 18° e 20° as emissões de THC permaneceram inalteradas, com cerca de 82% de eficiência. As concentrações de CO baixaram, com o ângulo de ignição adiantado, decorrente da maior presença de oxigênio na combustão, a eficiência catalítica passou a 28% CO. As emissões de NO_x foram elevadas com o aumento crescente do avanço adiantado, pois as temperaturas de combustão aumentaram gradualmente favorecendo os altos níveis de NO_x. A eficiência de conversão foi obtida em 99,5% de NO_x.

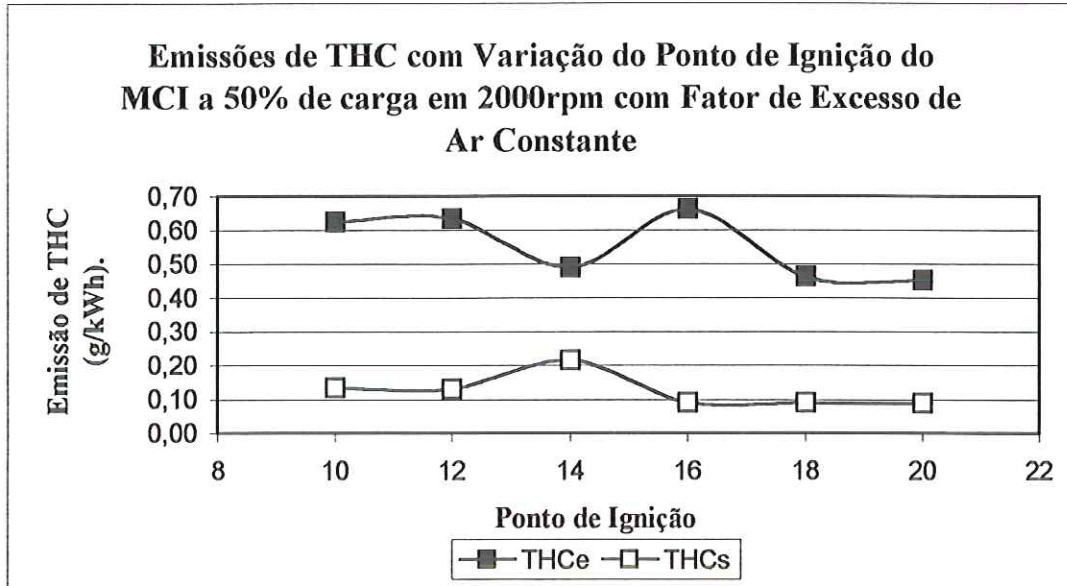


Figura 34 – Emissões de THC na entrada e saída do catalisador com variação do ponto de ignição do MCI

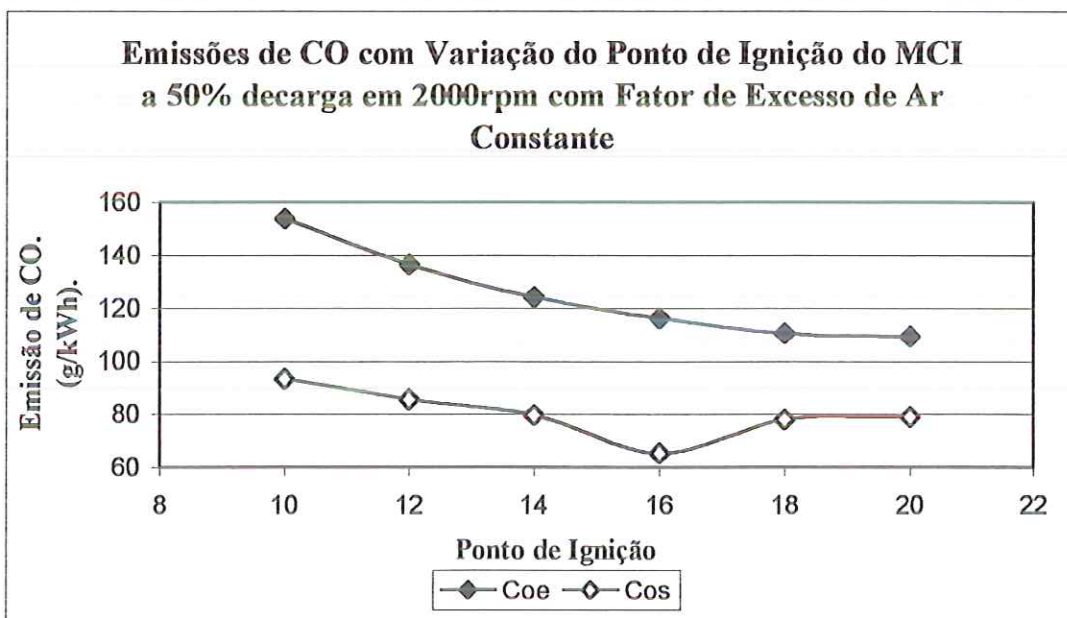


Figura 35 – Emissões de CO na entrada e saída do catalisador com variação do ponto de ignição do MCI.

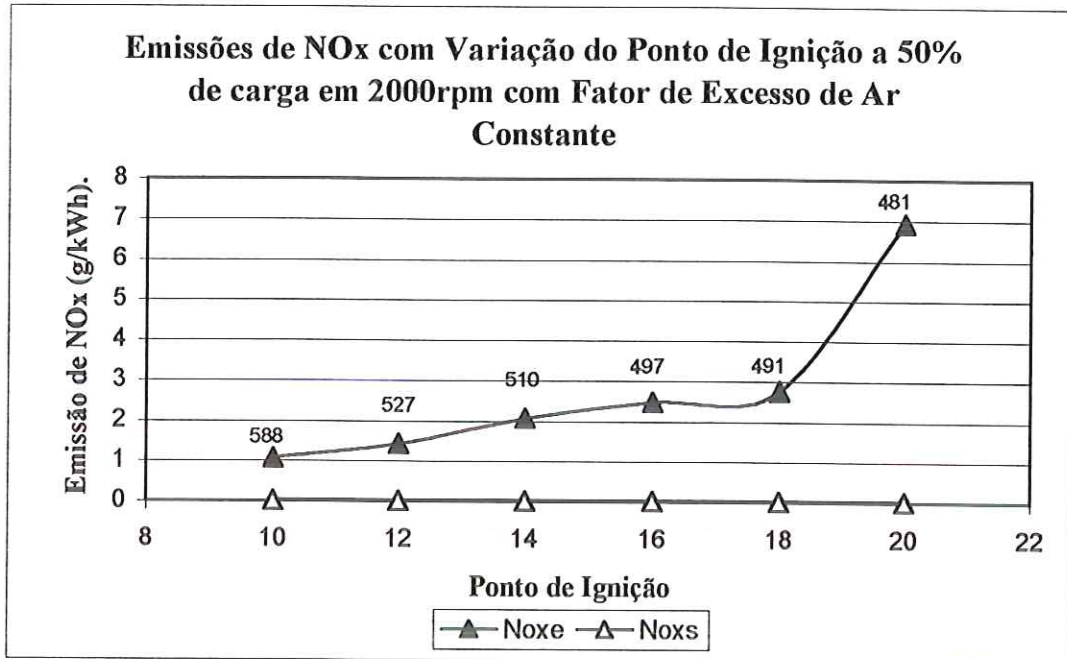


Figura 36 – Emissões de NOx na entrada e saída do catalisador com variação do ponto de ignição do MCI, com respectiva indicação da temperatura no catalisador.

A variação do ponto de ignição de 10° a 20°, na eminência de detonação, permitiu uma elevação das pressões e temperaturas na câmara de combustão, propiciando maior formação de NOx, como já visto na figura (36). No entanto, as temperaturas na entrada do catalisador diminuíram com o avanço do ângulo de ignição para adiantado. Tal comportamento pode ser analisado a partir da figura (37), que indica os efeitos de variação das pressões na câmara de combustão devido as mudanças no ângulo de ignição. Logo, para um MCI com ponto de ignição correto (Z_a) a curva de pressão na câmara de combustão mostra-se moderada, sem picos acentuados de pressão. Ao contrário do comportamento da curva de pressão com ângulo de ignição muito adiantado (Z_b), que apresenta pico de pressão elevada, seguida de quedas bruscas de pressões, após a expansão dos gases, com conseqüente

diminuição da temperatura, ficando a curva de pressão abaixo da curva com ponto de ignição correto. Quando a ignição é atrasada (Z_c) apresentam baixas curvas de pressões.

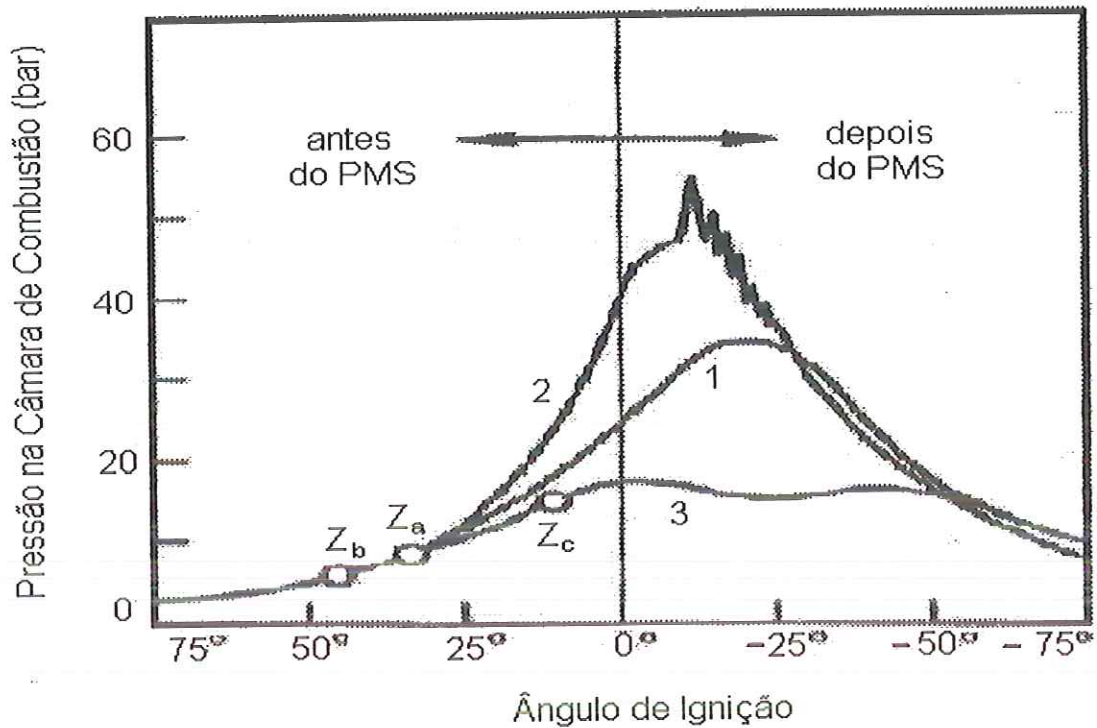


Figura 37 – Curva de pressão na câmara de combustão com pontos de ignição diferentes. Fonte: Gunther and Kraus (1988).

7 - CONCLUSÕES.

As emissões de THC, CO e NO_x emitidas pelo sistema de exaustão do MCI movido a álcool foram controladas pelo emprego do conversor catalítico Pt/Pd, que apresentou eficiência de conversão de 88% THC, 100% NO_x e de 58% CO em relação a vazão dos gases através do catalisador.

A elevação da rotação do MCI provocou diminuição das emissões de THC e CO na entrada do catalisador devido ao aumento de oxigênio, propiciando maior oxidação e formação de H₂O mais CO₂. Porém as emissões de NO_x aumentaram proporcionalmente à elevação da temperatura da câmara de combustão, tendo maior concentração a 2500rpm, o qual caracteriza condição estequiométrica do MCI.

As aplicações dos conversores catalíticos no sistema de exaustão do MCI proporcionaram perdas de potência acima de 24%, devido a contrapressão gerada pelo catalisador, que afetou a eficiência volumétrica, além de elevar o consumo de combustível em 7,5%.

A análise das perdas de carga nos conversores catalíticos “A” e “B” foram determinadas experimentalmente e também através de um modelo matemático, com erro apreciável de 10%, revelaram que o catalisador desativado “A” provoca maiores perdas de potência no MCI, devido ao menor escoamento de ar e combustível para formação da mistura.

Os resultados experimentais indicaram que o conversor catalítico “B” atende satisfatoriamente aos limites máximos de emissões proposta pelo PROCONVE 1997, quando o motor opera na razão estequiométrica.

Os veículos não desenvolvidos com conversor catalítico devem sofrer ajustes na razão ar-combustível. A central eletrônica deve ser reprogramada para oferecer maior desempenho ao catalisador automotivo, promovendo maiores reduções das emissões, além de melhorar a qualidade do ar atmosférico.

Os ensaios mostraram que há necessidade de se determinar o ponto de ignição ótimo, para cada regime de operação do motor, visando obter potência máxima e consumo específico mínimo. Para minimizar as emissões indesejáveis é necessário manter o lambda próximo de 1.

7.1 – Sugestões de Futuros Trabalhos.

- 1 - Estudar a aplicação de outros métodos de controle que combinados ao conversor catalítico possam reduzir as emissões da exaustão em diferentes condições de operação do MCI;
- 2 - Desenvolver um procedimento de testes que permita diagnosticar o comportamento dos gases de exaustão em relação à vazão e níveis de concentrações das emissões durante os diferentes regimes de funcionamento do motor de combustão interna;
- 3 - Analisar a combinação de combustíveis alternativos, tais como: álcool-gasolina e álcool-diesel para maior redução das emissões;
- 4 - Realização de uma avaliação do modelo matemático das perdas de cargas no conversor catalítico por diferenças finitas.
- 5 - Estudar a composição das emissões através de técnicas de cromatografia gasosa.
- 6 - Analisar o desempenho do conversor catalítico nos veículos que trafegam na cidade.
- 7 - Retrabalhar todo o sistema de admissão e exaustão na recuperação da eficiência volumétrica.

ANEXO A

Fórmulas das Perdas de Cargas Calculadas nos Conversores Catalíticos "A" e "B"			
Na região antes e após o catalisador dp ₁ e dp ₇	Na seção do difusor e bocal dp ₂ e dp ₆	Ao longo do substrato dp ₄	Na seção de entrada e saída do substrato dp ₃ e dp ₅
$\Delta P = \frac{2f\rho V^2 L}{D_H}$ $f = \frac{0,3164}{\text{Re}^{0,25}}$ $\text{Re} = \frac{\rho V_1 D_h}{\mu}$ $V_1 = \frac{\dot{m}_s}{\rho \cdot A}$	$\Delta P = hlm * \rho v_r$ $hlm = \frac{Vc^2}{2} \left[1 - \left(\frac{A_1}{A_2} \right)^2 - Cp \right]$ $Vc = \frac{[\rho_{ent} * D_1^2 * V_1]}{D_2^2}$ $hlm = K_{bocal} \left(\frac{(V \exp)^2}{2} \right)$	$\Delta P = \frac{2f\rho Vc^2 L}{D_H}$ $f = \frac{14,2}{\text{Re}}$ $\text{Re} = \frac{\rho Vc D_h}{\mu}$ $Vc = \frac{[\rho_{ent} * D_1^2 * V_1]}{D_2^2}$	$\Delta P = hlm * \rho v_r$ $hlm = K_c \left(\frac{Ve^2}{2} \right)$ $hlm = K_e \left(\frac{Vs^2}{2} \right)$ $Ve = \left(\frac{D_1^2 * V_1^2}{D_2^2} \right)$ $Vs = \frac{\dot{m}_s}{\rho s \cdot A}$

ANEXO B

Parâmetros do Catalisador Desativado "A"							
Carga (%)	Rotação (rpm)	Força (kgf)	Potência (kWh)	G_c (g/s)	G_{ar} (g/s)	G_{gas} (g/s)	D_h (m)
50%	1500	13	14,40	2,12	21,82	23,95	0,0011
	2000	10	14,77	2,26	23,68	25,95	0,0011
	3000	9	19,94	2,89	29,45	32,34	0,0011
	A_1 (m^2)	A_2 (m^2)	A_3 (m^2)	RA difusor	RA bocal	N	N/R
	0,00132	0,00833	0,00181	6,3106	0,2172	95	4,63
	C_p	K_c	K_e	K_{bocal}	DpC (Kg/ms^2)	DpE (Kg/ms^2)	Erro (%)
	0,4	0,5	0,98	0,073	1196,39	1327	9,84
	0,4	0,5	0,98	0,073	1402,12	1418,2	1,13
	0,4	0,5	0,98	0,073	2064,47	2289	9,80

Parâmetros do Catalisador "B"							
Carga (%)	Rotação (rpm)	Força (kgf)	Potência (kWh)	G_c (g/s)	G_{ar} (g/s)	G_{gas} (g/s)	D_h (m)
50%	1500	16,3	18,06	2,66	23,71	26,38	0,0011
	2000	15,4	22,74	3,15	24,31	27,46	0,0011
	3000	11,8	26,14	3,77	28,85	32,62	0,0011
	A_1 (m^2)	A_2 (m^2)	A_3 (m^2)	RA difusor	RA bocal	N	N/R
	0,00238	0,0071	0,00159	2,9831	0,2239	80	2,9
	C_p	K_c	K_e	K_{bocal}	DpC (Kg/ms^2)	DpE (Kg/ms^2)	Erro (%)
	0,4	0,5	0,98	0,072	1435,69	1560	7,96
	0,4	0,5	0,98	0,072	1711,86	1853,8	7,65
	0,4	0,5	0,98	0,072	2442,09	2765,49	11,69

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

ADAMSON, A.W. Physical Chemistry of Surfaces. Inter-science Publishers, cap. XII, 1960.

BALMES, J. R.; FINE, J. M.; SHEPPARD, D. Symptomatic broncho-constriction after short-term inhalation of sulphur dioxide. Am Rev Respir Dis, 1987.

BARNES, J. Air pollution and asthma: molecular mechanisms. Catalysis Today, p. 1-149, 1995.

BASCOM, R.; BROMBERGPA, COSTA DA; et al. State of art: health effects of outdoor pollution. Am. J. Respir Crit. Care Med. P.477-498, 1996.

BATA, R. M.; ROAN, V. P. Effects of ethanol and/or methanol in alcohol-gasoline blends on exhaust emissions. Journal of Engineerig for Gas Tour Bines and Power, p. 432-438, 1989.

BECK, D. D.; SOMMERS, J.W. Appl. Catalysis B: Environmental, v.6, p. 185, 1995

BEJAN, Adrian. Convection Heat Transfer. “A Wiley – Interscience Publication” p. 75-82, 1984

BHATTACHARYYA, Souvik; RANDIP, Das K. Catalytic Control of Automotive Nox: A Review. International Journal of energy Research, v.23, p.351-369,1999.

BOND, G. C. Heterogeneous Catalysis: Principles and Application. Oxford University Press, p.1-7,1987.

BRANDT, Erich P. et al. Dynamic modeling of a Three-Way Catalysts for SI Engine Exhaust Emission Control. IEEE Transactions on Control Systems Technology. V.8, n.5, September, 2000.

BRECK, D. W. Peneira Molecular de Zeolite. New York, 1974.

BURTIN, P.; BRUNELLE, J. P.; PIJOLAT, M.; SOUSTELE, M. Appl. Catalysis. 34,p. 239-254, 1987.

CASTELLSAGUE, J.; SUNYER, J.; SAEZ M.; ANTO J. M. Short-term association between air pollution and emergency room visits for asthma in Barcelona. Thorax, v.50,p.1051.

CEPLACA. Assessment of environmental contamination risk by platinum, rhodium and palladium. A joint research project of the European Community, ENV4-CT97-0518, 1997.

CIAMBELLI, P.; CORBO, P.; MIGLIARDINI, F. Potentialities and limitations of lean de-NOx catalysts in reducing automotive exhaust emissions. Catalysis Today, v. 59, p. 279-286, 2000.

CHAN, S. H.; HOANG, D. L. Heat transfer and chemical reactions in exhaust system of a cold-start engine. International Journal of Heat and Mass Transfer, v.42, p.4165-4183, 1999.

CRUCQ, A.; FRENNET, A. Catalysis and Automotive Pollution Control . Proceedings of the First International Symposium, Brussels, September, Elsevier, v.30, p.8-11, 1986.

D'AMATO, G.; LICCARDI, G.; CAZZOLA M. Environment and development of respiratory allergy. Monaldi Arcg. Chest. Dis. V.49, p.406, 1994.

DAS, Randip K. et al. Theoretical and experimental analysis of iron-exchanged x-zeolite catalysts for SI engine emission control. Experimental Thermal and Fluid Science, v.19, p.214-222, 1999.

DEGOBERT, P. Automobiles and Pollution. SAE, Inc., Éditions Technip, Paris, 1995.

EASTWOOD, Peter. Critical Topics in Exhaust Gas Aftertreatment. Research Studies Press Ltd. Cap. 2,5,6,9, 2000.

- FAIZ, Asif. Air Pollution form motor vehicles: standards and technologies from controlling emissions. USA, World Bank, 1996.
- FEITOSA, M.V. Estudo da Partida a frio em motores movidos a etanol. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 1998.
- FERGUSON, Colin R. Internal Combustion Engines: Applied Thermo sciences. New York, 1986.
- FORMOSINHO, S. J. Fundamentos de Cinética Química. Fundação Calouste Gulbenkian. Lisboa, 1982
- FOX, Robert W. et al. Introdução à Mecânica dos Fluidos. Quarta edição revista, p. 274-282, 1992.
- GANDHI, H. S.; SHELEF, M. Appl. Catalysis. V.77, p.175, 1991.
- GONZÁLEZ, Juan R. V. Et al. Termal aging of Pd/Pt/Rh automotive catalyts under a cycled oxidizing-reducing environment. Catalysis Today, v. 59, p. 395-402, 2000.
- GÜNTHER, D.; KRAUS, B. Automotive Electric/Electronic Systems: Exhaust Emission Engineering. p.304-340, 1988.
- HAGEN, Jens. Industrial Catalysis: A Practical Approach, Wiley-VCH, cap. 4,1999.
- HEISLER, Heinz. Advanced engine technology, SAE International, 1995
- HELD, W.; KÖNIG, A.; RICHTEL, T.; PUPPE, L. Catalytic NOx reduction in net oxidizing exhaust gas. seção -4, p.209-216, 1990.
- HEYWOOD, John B. Internal Combustion Engines: Applied Thermo sciences. New York, John Wiley, 1986.

HU, Z.; LADOMMATOS, N. Reduction of unburnt hydrocarbon emissions from spark ignition engines using in-cylinder catalysts: J. Automobile Eng. v.210, p. 123-129, 1996.

IWAMOTO, M.; MIZUNO, N. Controle da emissão de NOx na exaustão rica em oxigênio através SCR pelos HC: Processos da Instituição de Engenheiros Mecânicos, Jornal Automobilístico Eng. Part. D. v.207, p.23-33, 1993.

KOLTSAKIS, Grigorios C.; STAMATELOS, A. M. Modeling dynamic phenomena in 3-way catalytic converters. Chemical Engineering Science, v.54, p.4567-4578, 1999.

KÜMMERER, M.; LIMONTI, A.; PETRUCCI, F.; IRGOLIC, KJ; FORASTIERE, F; CAROLI, S. Analytical problems in the determination of platinum-group metals in urine by quadrupole and magnetic sector field inductively coupled plasma mass spectrometry. Anal Chim Acta, v.363, p. 1-10, 1998.

MILLER, Donald Stuart. Internal Flow Systems, editora bhra fluid engineering, 1978.

MURAKI, H. Performance of palladium automotive catalysts, SAE Tech. Paper Series, Paper 910842, Soc. Automotive Engrs., Warrendale, 1991.

LI, Peter, ADAMCZYK, Andrew A., PAKKO, James D. Thermal Management of Automotive Emission Systems: Reducing the Environmental Impact. In The Japan-U.S. Seminar on Thermal Engineering for Global Environment Protection (A-3), 1995.

LINDELL, B. Platinum. DECOS and NEG. basis for occupational standard. Slona, Sweden: Arbetslivsinstitutet & författarna, 1997.

PALACIOS, M. A, et al. Platinum-group elements: quantification in collected exhaust fumes and studies of catalyst surfaces: The Science of the Total Environment, v.257, p.1-15, 2000.

PARSONS, P.J.; MORRISON, P.F.; LEROY,A.F. Determination of platinum, rhodium and palladium in car exhaust fumes. J. Anal Atom Spectrom, v.385, p.323-335, 1987.

PENIDO, P. F. Os Motores à Combustão Interna, v. I e II, Belo Horizonte, 1983.

POULOPOULOS, S.G., SAMARAS, D.P., PHILIPPOPOULOS C.J. Regulated and Unregulated Emissions from an Internal Combustion Engine Operating on Ethanol-Containing Fuels: Atmospheric Environment, v.35, p.4399-4406, 2001.

SCHLATTER, J. C.; MITCHELL, P. J. Three Way Catalysts Response to Transients. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev, 1980.

SCHWEICH, D.; LECLERC, J. P. Flow, Heat e Mass Transfer in a Monolithic Catalytic Converter. In Catalysis and Automotive Pollution Control II, 1991

SHER, Eran. Handbook of Air Pollution from Internal Combustion Engines: Pollutant Formation and Control, Academic Press, 1998.

SHELEF, M; McCABE, R. W. Twenty-five years after introduction of automotive catalysts: What next? Catalysis Today. V.62, p.135-50, 2000.

SLABAUGH, H. Wendell; PARSONS, D. Theran. Química Geral, 2ª edição, Rio de Janeiro; Livros Técnicos e Científicos Editora, 1982

SOTO, F. P. Análise do desempenho de motores de combustão interna alimentados com mistura álcool-gasolina. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 1999.

STUMP, F. et al. Influência of ethanol-blended fuels on the emissions from three 1985 light-duty passenger vehicles. Journal of Air and Waste Management Association, v.46, p.1149-1161, 1996.

SUBRAMANIAM, B.; VARMA, A. Reaction kinetics on a Commercial Three Way Catalysts: The CO-NO-O₂-H₂O System. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., v.24, 1985.

TAGLIAFERRI, Sergio; KOPPEL, René A.; BAIKER, Alfons. Influence of rhodium and ceria promotion of automotive palladium catalysts on its catalytic behaviour under steady state and dynamic operation: Applied Catalysis B, v.15, p.159-177,1998.

TAYLOR, Charles S. Análise dos motores de combustão interna Vol. II

VOLTZ, S.; MORGAN, C. R.; LIEDERMAN, D.; JACOB, S. M. Kinetic Study of Carbon Monoxide and Propylene Oxidation on Platinum Catalysts. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., 1973.

WILLIAMS, J. L. Monolith structures, materials, properties and uses. Catalysis Today, v.69, p.3-9, 2001.

WARK, K.; WARNER, C. F.; DAVIS, W. T. Air Pollution – Its Origin and Control. Third edition. Addison Wesley Longman, USA, 1998.

WYLEN, Gordon J. Van, SONNTAG, Richard E. Fundamentos da Termodinâmica Clássica. Editora Edgard Blücher Ltda. São Paulo, 1993.

WJST M, REITMEIR P, DOLD S et al. Road traffic and adverse effects on respiratory health in children. p.307:596, 1993.

ZOTIN, Fátima M. Z.; NORONHA, Fabio B.; APPEL, Lucia G. A Desativação dos Catalisadores Automotivos. Rio de Janeiro, 2001.