

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

GABRIEL CARDOSO OLIVEIRA DA SILVA

**ATIVIDADE CATALÍTICA DE OXIDAÇÃO DO
MATERIAL PARTICULADO DE DIESEL
ADITIVADO COM FERROCENO**

Porto Alegre, 2011

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

GABRIEL CARDOSO OLIVEIRA DA SILVA

**ATIVIDADE CATALÍTICA DE OXIDAÇÃO DO
MATERIAL PARTICULADO DE DIESEL
ADITIVADO COM FERROCENO**

Trabalho de conclusão de curso apresentado junto à atividade de ensino “Projeto Tecnológico” do Curso de Química Industrial, como requisito parcial para a obtenção do grau de Químico Industrial

Prof. Dr. Renato Cataluña Veses
Orientador

Porto Alegre, 2011

“Eu sou assim, quem quiser gostar de mim eu sou assim.

Meu mundo é hoje, não existe amanhã pra mim

Eu sou assim, assim morrerei um dia.

Não levarei arrependimentos nem o peso da hipocrisia.”

(Paulinho da Viola)

AGRADECIMENTOS

Agradeço especialmente ao meu orientador, Prof. Dr. Renato Cataluña Veses, por todo incentivo, atenção e paciência dedicados para a realização deste trabalho. Pelo acolho em seu laboratório, amizade e valorosa orientação.

Agradeço principalmente à minha família, pelo apoio incondicional, pelo amor, pelo carinho, por tantas alegrias que me proporcionaram, por sempre estarem do meu lado seja nos momentos ruins ou nos bons, enfim, muito obrigado por tudo. Amo vocês.

Aos colegas e ex-colegas do Laboratório de Desenvolvimento em Combustíveis: Roberta, Elias, Talita, Yana, Gracélie e Sílvia pela boa convivência, conversas, risadas, idéias, disposição, e tudo mais que me ajudou para a execução deste trabalho.

Aos colegas e ex-colegas de tantas cadeiras: Roberta, Kácris, Adão, Edilene, Marta, Cibele, Débora, e colegas formandos, pelo apoio e coleguismo demonstrados durante o curso.

À professora Kátia Gusmão, por ter aceito o convite para fazer parte da minha banca, como também pelos ensinamentos a mim passados durante o curso.

Aos inúmeros professores da UFRGS, principalmente os do Instituto de Química, pelos conhecimentos adquiridos nesta jornada estudantil.

Aos meus amigos e amigas, esta enorme família escolhida por mim ou que eu tive o prazer de ser escolhido, muito obrigado por tantas alegrias, por tantas histórias que ficarão guardadas na lembrança, pelas inúmeras festas, churrascos, idas ao Gigante, enfim, por terem dividido comigo tantas (e não foram poucas) alegrias e por estarem ao meu lado nos momentos não tão bons.

Ao pessoal do Laboratório de Ensaio em Combustíveis da CIENTEC, Iolanda, Rejane, Pedro, Alfredo, Pedrão, Suélen, Jane, Alessandro e Moisés, pelo acolhimento e ensinamentos durante o curto, mas proveitoso, estágio obrigatório.

Ao Elízio Lissner, pela realização da Microscopia Eletrônica de Transmissão.

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1	Ciclo teórico Diesel em coordenadas P-V.....	14
FIGURA 2	Comparação entre os ciclos Diesel teórico e real.....	15
FIGURA 3	Consumo de Diesel no Brasil.....	18
FIGURA 4	Consumo de Diesel no Setor de Transportes brasileiro.....	18
FIGURA 5	Representação esquemática da composição do material particulado do óleo diesel.....	20
FIGURA 6	Representação do Ferroceno.....	24
FIGURA 7	Elemento filtrante composto por uma colméia catalítica e um filtro cerâmico.....	26
FIGURA 8	Sistema de amostragem do material particulado.....	35
FIGURA 9	Quantidade de MP retido em função da temperatura para óleo diesel sem ferroceno.....	37
FIGURA 10	Massa de MP retido em função da temperatura de amostragem para combustíveis dosados com 50 ppm de ferroceno.....	38
FIGURA 11	Quantidade de MP em função da quantidade de ferroceno dosado ao combustível.....	39
FIGURA 12	Vazão do gás pós-combustão (L/min) em função do tempo (min) para o diesel S500.....	40
FIGURA 13	Vazão do gás pós-combustão (L/min) em função do tempo (min) para o diesel S50.....	41
FIGURA 14	Vazão dos gases de exaustão utilizando filtro cerâmico.....	42
FIGURA 15	Atividade catalítica de oxidação do MP para o diesel S50.....	43
FIGURA 16	Atividade catalítica de oxidação do MP para o diesel S500.....	43
FIGURA 17	Aglomerado típico do material particulado de óleo diesel aditivado com ferroceno.....	44
FIGURA 18	Balanco energético do processo de amostragem.....	45
FIGURA 19	Gráfico massa de combustível versus tempo de amostragem.....	46

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1	Especificações do motor <i>Toyama</i> [®] modelo T 70F.....	33
TABELA 2	Propriedades físico-químicas dos combustíveis utilizados.....	38

LISTA DE ABREVIATURAS

PMS	Ponto Morto Superior
PMI	Ponto Morto Inferior
A.P.M.S.	Antes do Ponto Morto Superior
D.P.M.S.	Depois do Ponto Morto Superior
CO	Monóxido de Carbono
HC	Hidrocarboneto
NO_x	Óxidos de Nitrogênio
NO	Óxido de Nitrogênio
NO₂	Dióxido de Nitrogênio
MP	Material Particulado
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
PROCONVE	Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores
DOC	<i>Diesel Oxidation Catalyst</i> (Catalisadores de Oxidação Diesel)
SCR	<i>Selective Catalytic Reduction</i> (Catalisadores de Redução Seletiva)
DPF	<i>Diesel Particulate Filter</i> (Filtro de Partículas Diesel)
EGR	<i>Exhaust Gas Recirculation</i> (Recirculação dos Gases de Escape)
PPM	Partes Por Milhão
TIC	<i>Temperature Indicator Controller</i> (Controlador e Indicador de Temperatura)
FR	<i>Flow Recorder</i> (Registrado de Fluxo)
TPO	<i>Temperature Programmed oxidation</i> (Oxidação a Temperatura Programada)
TEM	<i>Transmission electron microscopy</i> (Microscopia Eletrônica de Transmissão)
T₉₀	Temperatura da curva de destilação correspondente à evaporação de 90% do volume de combustível (°C)

REFAP	Refinaria Alberto Pasqualini
IPVA	Imposto sobre Propriedade de Veículos Automotores
RPM	Rotações por minuto

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo avaliar a eficiência da utilização do ferroceno como aditivo no óleo diesel visando a redução das emissões de material particulado gerado por motores Diesel para a atmosfera.

Para amostragem deste material particulado foi utilizado um motor diesel com injeção mecânica operando em 3600 rpm e 3,6 kW de potência, utilizando dois combustíveis com teores de enxofre distintos. Para a retenção do material particulado foi utilizado um filtro de fibra de vidro em um suporte de aço inox, empregando um forno com controle eletrônico de temperatura para ajuste da temperatura de amostragem. A atividade catalítica de oxidação do material particulado gerado foi analisada em fluxo de He + O₂ com detecção de CO₂ produzido em função da temperatura, utilizando um espectrômetro de massas acoplado na saída do reator com uma rampa de aquecimento de 10°C/min. Os resultados obtidos mostraram que a temperatura de início de oxidação do material particulado na presença das partículas de óxido ferro é deslocada de 680°C (na ausência de ferro) para 480°C, atingindo-se alta atividade de oxidação na temperatura normal de operação dos motores Diesel, independente do teor de enxofre no combustível, tornando-se satisfatória a utilização deste aditivo para redução de material particulado nas emissões oriundas destes motores.

Palavras-chave: Oxidação Catalítica; Material Particulado; Diesel; Ferroceno

SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO.....	11
2. ESTADO DA ARTE.....	12
2.1. INTRODUÇÃO TEÓRICA SOBRE MOTORES TÉRMICOS.....	12
2.1.1.Fundamentos.....	12
2.1.2.Motores ciclo Diesel.....	12
2.2. ÓLEO DIESEL.....	16
2.2.1. Produção do óleo diesel.....	16
2.2.2. Importância.....	17
2.2.3. Características.....	19
2.2.4. Emissões.....	19
2.2.4.1.Material Particulado (MP).....	20
2.2.4.2.Óxidos de Nitrogênio (NO _x).....	21
2.3. ATIVIDADE CATALÍTICA.....	22
2.3.1. Introdução	22
2.3.2. Ferroceno.....	23
3. SITUAÇÃO ATUAL.....	25
4. OBJETIVO.....	28
5. PROPOSTA TECNOLÓGICA.....	29
6. PARTE EXPERIMENTAL.....	32
6.1. COMBUSTÍVEIS E REAGENTES.....	32
6.2. INSTRUMENTAÇÃO.....	32
6.3. METODOLOGIA.....	34

6.3.1. Amostragem e quantificação do material particulado gerado no processo de combustão.....	34
6.3.2. Avaliação catalítica do material particulado.....	36
6.3.3. Análise microscópica do material particulado.....	36
7. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	37
7.1. QUANTIFICAÇÃO DO MATERIAL PARTICULADO.....	37
7.2. VAZÃO DOS GASES DE EXAUSTÃO.....	39
7.3. OXIDAÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA (TPO).....	42
7.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (TEM).....	44
7.5. QUANTIFICAÇÃO DAS EMISSÕES.....	44
8. CONCLUSÕES.....	48
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	49
ANEXO A.....	51
ANEXO B.....	52

1.INTRODUÇÃO

Com o aumento do número de veículos automotores ocorrido nos últimos anos, e consequente aumento do consumo de combustíveis, as contaminações atmosféricas geradas pelos mesmos têm atingido níveis preocupantes. Com a tentativa de sanar esse problema, nos últimos anos têm-se investido bastante em tecnologias para diminuição das emissões geradas pelos motores automotivos.

O presente trabalho tem como foco as emissões geradas pelos motores Diesel, nos quais o desempenho da máquina, economia e emissões são os parâmetros fundamentais para seu desenvolvimento. Para se ter uma idéia da importância do óleo diesel na economia brasileira, o consumo do petróleo é regido pelo consumo de óleo diesel, que corresponde, aproximadamente 40.106 m³/ano, sendo o setor de transportes o principal consumidor. Por ser o combustível de maior consumo no Brasil, o óleo diesel é um destacado contribuinte para a poluição atmosférica, tornando-se necessário melhorias na sua qualidade e controle de suas emissões.

O controle das emissões procedentes dos motores Diesel dependem basicamente de três fatores: modificações na composição dos combustíveis, otimização tecnológica do motor, e introdução de tecnologias de tratamento pós-combustão. Recentemente com a utilização de sistemas de injeção operando (sob alta pressão) eletronicamente e tratamento pós-combustão têm-se obtido resultados satisfatórios que atendem a legislação atual. Porém, para atender às regulamentações futuras novos desenvolvimentos serão necessários, e grandes investimentos têm sido aplicados para aperfeiçoar o conjunto motor/combustível/catalisador.

Neste trabalho serão apresentados resultados de atividade catalítica de oxidação do material particulado gerado por motores Diesel com combustíveis de diferentes composições, os quais foram aditivados com ferroceno, com o intuito de reduzir significativamente as emissões do material particulado para a atmosfera.

2. ESTADO DA ARTE

2.1. INTRODUÇÃO TEÓRICA SOBRE MOTORES TÉRMICOS

2.1.1.Fundamentos

A fonte de potência dos veículos é o motor. Quem confere movimentação e transporte de carga ao veículo é a potência. Logo, o motor é a fonte de força e movimento dos veículos. Então, quanto maior for a potência do motor, maior a quantidade de carga que ele poderá carregar, e maior velocidade será proporcionada.

O combustível é a fonte de energia necessária para que um motor funcione, podendo ser líquido, sólido ou gasoso. Os combustíveis mais popularmente usados são o álcool, a gasolina e o óleo diesel, todos líquidos.

Motores térmicos são máquinas que têm como finalidade transformar a energia química do combustível em trabalho útil, ou seja, transformar a entalpia de combustão (através da reação de oxidação de combustíveis) em energia mecânica utilizável [1].

Em motores de combustão interna o combustível é comprimido por um pistão dentro de um cilindro juntamente com o ar aspirado do ambiente. Essa mistura ar-combustível é queimada produzindo pressões altas, expandindo-se. A expansão da mistura queimada ocasiona o movimento do pistão, que é transmitido para as rodas do veículo.

Os motores de combustão interna são classificados em motores com ignição por centelha e motores com ignição por compressão. Motores movidos a gasolina e a álcool são exemplos de motores com ignição por centelhamento. Motores com ignição por compressão também são conhecidos como motores Diesel, que na sua maioria utilizam óleo diesel como fonte de energia, e serão abordados com mais embasamento a seguir.

2.1.2.Motores ciclo Diesel

Um dos indícios mais marcantes da vida moderna é o uso veemente da energia, sob suas diversas formas. Se procurarmos pela origem de tal energia, nos defrontaremos com

inúmeros dispositivos de proporções e capacidades variadas inventados pelo homem, donde constataremos que há um tipo de máquina dominante, encontrada em praticamente todos os domínios da vida humana: o motor Diesel.

Esse motor recebeu seu nome a partir daquele do seu criador, Rudolf Diesel. De família alemã, mas nascido e criado em Paris, era um homem imensamente culto, visto que, além de engenheiro, conhecia arte, era linguista e teórico social. Seus trabalhos de engenharia refletiam sua formação: estavam ligados às leis de transferência de calor, tinham projeto mecânico altamente criativo, e atendiam suas concepções sociais. Vivendo em um mundo dominado pelo capitalismo monopolista, em que a principal fonte de energia utilizada era o vapor, de domínio exclusivo do grande capital, Diesel esforçou-se por criar um motor que utilizasse qualquer combustível disponível, e que tivesse economicamente ao alcance dos artesãos e pequenas manufaturas, para que eles, dessa forma, pudessem resistir à pressão monopolista crescente.

Quanto ao aspecto técnico, Diesel conseguiu alcançar uma eficiência térmica jamais igualada por qualquer motor térmico de combustão interna, além do que, foi um dos primeiros dispositivos criado através de uma base teórica sólida em termodinâmica. Socialmente também obteve sucesso pois seu invento pôde ser utilizado por pessoas não detentoras de muito capital, favorecendo o surgimento de várias pequenas empresas. E, por fim, teve sucesso econômico patentando sua invenção, tendo o retorno financeiro devidamente merecido.

Inventado em 1893, o motor diesel teve crescentes aplicações a partir de 1898. Inicialmente utilizado em aplicações estacionárias como geração de eletricidade e em bombas de oleodutos. Em seguida seu uso expandiu-se, sendo utilizado para a navegação, mineração, fábricas em geral, etc. Somente a partir de 1930 começou a ser utilizado no transporte terrestre de cargas e passageiros, perdurando até os dias de hoje.

Motor diesel é um motor térmico de combustão interna cujo funcionamento é regido pelo ciclo Diesel, onde, na Figura 1 estão apresentadas suas transformações termodinâmicas.

Nos motores ciclo Diesel é através da reação de oxidação do combustível que a energia na forma de calor é fornecida. O combustível é sujeito a uma série de transformações físico-químicas, ao longo do processo de combustão, que constituem o ciclo do motor. Devido à numerosas variáveis, o parecer quantitativo destes fenômenos é muito complexo, recorrendo-se a modelos simplificados, com sucessivas aproximações teóricas. Ainda que não correspondam aos ciclos reais, os ciclos teóricos representam uma referência muito útil para o estudo termodinâmico dos motores [1].

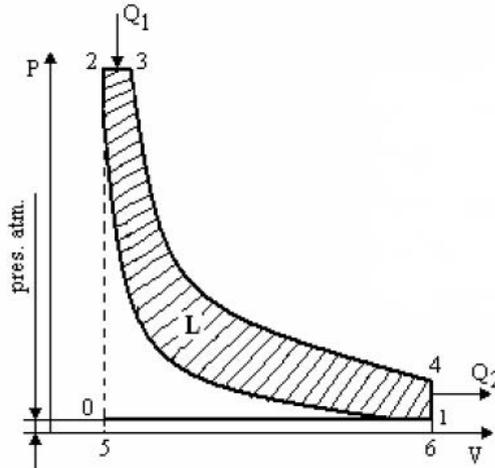


Figura 1. Ciclo teórico Diesel em coordenadas P-V. Fonte: Giacosa[1].

Na figura 1, “L” representa o trabalho mecânico, “Q1” é o calor introduzido, e “Q2” é a perda de calor no sistema. Já as linhas térmicas são representadas da seguinte maneira: 1-2 há uma compressão adiabática; 2-3 o calor é introduzido a uma pressão constante, através da oxidação do combustível; 3-4 ocorre uma expansão adiabática; e 4-1 tem-se um resfriamento a volume constante.

Porém, em condições reais o ciclo Diesel se comporta diferentemente das condições apresentadas pelo ciclo ideal. O processo de combustão se aproxima de uma transformação a pressão constante somente no caso dos motores excepcionalmente grandes e lentos. O ciclo real está representado na Figura 2, e denomina-se ciclo misto de Sabathé, onde evidencia-se que, na realidade, uma parte da combustão ocorre a volume constante, e a outra, a pressão constante, diferentemente do proposto pelo ciclo ideal, onde o processo de combustão se realiza a pressão constante.

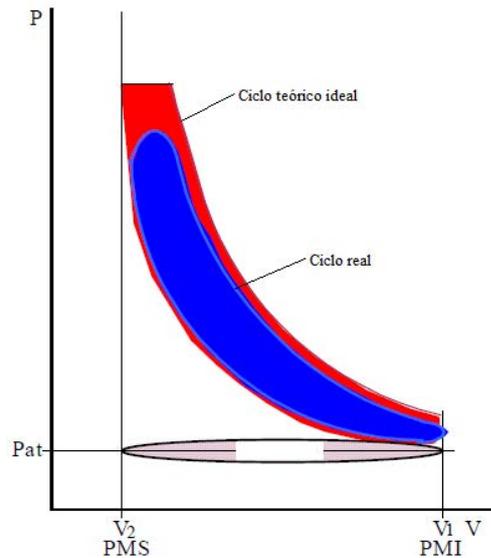


Figura 2. Comparação entre os ciclos Diesel teórico e real.

Outras diferenças existentes entre o ciclo Diesel teórico ideal e o real são causadas principalmente por:

- Perdas de calor: no ciclo ideal não há perda de calor, já no ciclo real as perdas são apreciáveis, pois para assegurar o bom funcionamento do pistão o cilindro é refrigerado, e uma certa parte do calor do fluido é transmitida para as paredes, então, as linhas de compressão e expansão não são perfeitamente adiabáticas.

- Tempo de abertura e fechamento da válvula de admissão e escape: embora o ciclo teórico suponha que a abertura e o fechamento das válvulas ocorra instantaneamente, esta ação ocorre em um tempo relativamente longo, de modo que, para melhorar o enchimento e o esvaziamento do cilindro, as válvulas de admissão e de escape se abrem com antecedência, provocando uma perda de trabalho útil.

- Perdas por fricção: o ciclo teórico supõe que tanto a admissão quanto o escape são realizados a pressão constante onde o fluido ativo circula pelos dutos sem fricção. Porém, no ciclo real aparece uma perda de carga devido a fricção, causando uma notável perda energética.

A principal particularidade que diferencia os motores Diesel dos demais é a injeção de combustível, sob pressão, próximo ao ponto morto superior (PMS), quando o volume interno da câmara atinge seu valor mínimo. Para garantir a fragmentação do líquido, com o objetivo de aumentar a área superficial e facilitar a vaporização, o sistema de injeção proporciona altas pressões. Devido à elevada pressão e temperatura da câmara de combustão, decorrente da

compressão do ar admitido no primeiro tempo, o combustível queima a medida que penetra na câmara. A expansão dos gases resultantes da queima movimenta o pistão em direção ao ponto morto inferior (PMI) – quando o volume interno da câmara atinge seu valor máximo – obtendo-se uma expansão a pressão constante, mantida pela pressão na linha da bomba injetora. Durante a fase de compressão o combustível é injetado sob pressão e tem o início do processo de vaporização.

Para aumentar de temperatura e vaporizar o combustível utiliza o calor sensível do ar, fato que explica a combustão não instantânea, pois existe um intervalo de tempo entre a injeção e a ignição, o qual é determinado pelas características físico-químicas do combustível, expressas pelo número de cetano [2]. Esse retardo de ignição além de influenciar no processo de combustão, também interfere na partida a frio e nas emissões de exaustão. Para evitar tempo de retardo elevado, que diminui o rendimento térmico do ciclo e a vida útil do motor, utiliza-se combustíveis com elevado número de cetano[2,3].

2.2. ÓLEO DIESEL

O óleo diesel é um combustível fóssil, derivado do petróleo, muito utilizado em motores de caminhões, ônibus, furgões, automóveis de passeio, máquinas de grande porte e embarcações. É constituído predominantemente de hidrocarbonetos alifáticos contendo de 8 a 28 átomos de carbono na cadeia. É um composto formado principalmente por átomos de carbono, hidrogênio, e em baixas concentrações por enxofre, nitrogênio e oxigênio. É um produto pouco inflamável, medianamente tóxico, pouco volátil, límpido, isento de material em suspensão, e com odor forte e característico. O diesel é destilado em temperaturas na faixa de 130 a 370°C, durante o processo de produção [4]. Para fins comerciais, sua composição varia de acordo com a origem do petróleo e com os diferentes processos de refino.

2.2.1. Produção do óleo diesel

A partir do refino do petróleo obtém-se, pelo processo inicial de destilação atmosférica, entre outras, as frações denominadas de óleo diesel leve e pesado,

básicas para a produção de óleo diesel. A elas podem ser adicionadas outras frações como a nafta, o querosene e o gasóleo leve de vácuo, resultando no produto conhecido como óleo diesel. A agregação destas frações e de outras obtidas por outros processos de refinação dependerá da demanda global de derivados de petróleo pelo mercado consumidor.

A produção brasileira de óleo diesel, relativamente ao petróleo processado, é uma das maiores do mundo. Como no Brasil há um enorme consumo, foi necessário alargar a faixa de destilação, agregando frações leves e pesadas de produtos que destilam próximos a faixa do diesel. Com isso, aspectos como segurança (devido aos compostos leves) e emissões de contaminantes (teor de enxofre e particulados) passaram a ser reavaliados.

O diesel é produzido de maneira que atenda às especificações de qualidade, através de requisitos que visam garantir que o combustível apresente condições de suportar todas as exigências necessárias ao bom funcionamento dos motores diesel, inclusive a de manter um baixo nível de emissão de poluentes. O grande diferencial para a qualidade do diesel é que os processos de refino resolvam, simultaneamente, os problemas de teor de enxofre e emissão de particulados. Por isso, a configuração do refino e o tipo de petróleo processado são determinantes na qualidade do diesel.

As refinarias têm investido muito na reforma catalítica seguida do craqueamento catalítico para solucionar o problema do aumento da demanda de gasolina, tratamentos feitos devido à baixa qualidade do nosso petróleo. Quanto ao óleo diesel, correntes leves originadas do craqueamento térmico são incorporadas ao mesmo, sendo necessário alguns tratamentos especiais para serem agregadas em larga escala ao diesel. Têm-se utilizado bastante o hidrefino catalítico visando a produção de diesel e de produtos de alta qualidade, porém, é um processo de elevado custo, principalmente por necessitar de grandes quantidades de hidrogênio.

2.2.2. Importância

Qual a importância do óleo diesel? Podemos sintetizar pelo simples fato de ser ele quem rege o consumo do petróleo no país, visto que seu consumo corresponde a, aproximadamente, 40.106m³/ano, quase o dobro do consumo da gasolina, 23.106m³/ano. De acordo com o Balanço Energético Nacional do Ministério de Minas e Energia, dados recentes (2008) demonstram que o consumo de diesel no Brasil pode ser dividido em três grandes setores: o de transportes, correspondendo a 79% do total consumido; o agropecuário,

representando 14% do consumo; e o de transformação, que utiliza o produto na geração de energia elétrica, e corresponde a 4% do consumo total do diesel, como mostrado na Figura 3 [5].

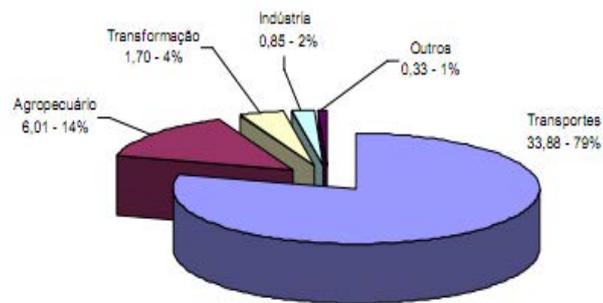


Figura 3 : Consumo de Diesel no Brasil. Fonte: Balanço Energético Nacional (BEN) - Ministério de Minas e Energia, 2008.

Quanto ao setor mais consumidor, o de transportes, como ilustrado na Figura 4, 97% do diesel é consumido pelo setor rodoviário, 1% pelo setor hidroviário e 2% pelo setor ferroviário. O responsável por isto é o formato da matriz de transporte brasileira.

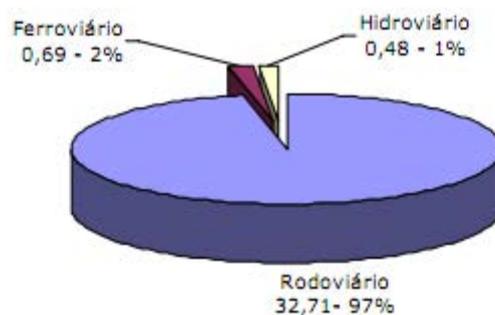


Figura 4: Consumo de Diesel no Setor de Transportes brasileiro. Fonte: Balanço Energético Nacional (BEN) - Ministério de Minas e Energia, 2008.

Atualmente, a sociedade brasileira tem discutido bastante sobre a qualidade do diesel e sobre tecnologias a serem implementadas nos motores, visando melhorias neste insumo tão importante para o desenvolvimento do setor de transportes e para a economia nacional.

2.2.3. Características

A produção de óleo diesel deve atender a alguns requisitos específicos de qualidade, visando com que o produto apresente condições de suportar as exigências necessárias para o bom funcionamento dos motores, inclusive a de manter um baixo nível nas emissões de poluentes atmosféricos (que será abordado posteriormente). Algumas destes requisitos são: Aspecto; Cor; Destilação; Teor de Enxofre; Massa Específica; Número de Cetano; Índice de Cetano; Resíduo de Carbono; Teor de Água e Sedimentos; Teor de Cinzas; Viscosidade; Ponto de Fulgor; Lubricidade; Poder Calorífico [6].

2.2.4. Emissões

Sabemos que as emissões geradas pelos veículos automotores contribuem expressivamente para a destruição da qualidade ambiental. E o óleo diesel, por ser o combustível mais consumido no país, é também o que mais contribui para a poluição atmosférica, sendo necessária melhorias em sua qualidade para redução de contaminantes.

Os motores diesel emitem compostos que não causam danos a saúde, como o oxigênio, o nitrogênio, gás carbônico e água, e os nocivos, que podem ser divididos em compostos cujas emissões estão regulamentadas, e aqueles que ainda não estão sob regulamentação.

Os poluentes controlados pela legislação são: monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos (HC's), óxidos de nitrogênio (NO_x), e material particulado (MP). As emissões de CO e HC's são muito baixas visto que os motores Diesel (com ignição por compressão) operam em condições oxidantes. Por isso, a seguir, focaremos a discussão nos NO_x, e principalmente, no material particulado.

De acordo com Majewski e Khair, existem diversos poluentes não regulamentados ou poluentes suspeitos que podem ser encontrados na exaustão diesel, usualmente em níveis de concentrações bem menores do que aqueles poluentes regulamentados, tais como: aldeídos, amônia, benzeno, cianetos, tolueno, hidrocarbonetos aromáticos polinucleares, óxidos de enxofre, dioxinas, óxidos de metais [7].

2.2.4.1. Material Particulado (MP)

O material particulado produzido por um motor Diesel consiste, basicamente, de aglomerados de núcleos de carbono e de hidrocarbonetos, compostos de enxofre e água adsorvidos ou condensados sobre esses núcleos carbônicos [8]. O material particulado forma-se em altas temperaturas, em regiões da câmara de combustão ricas em combustível, a partir de gotículas individuais. A Figura 5 ilustra a estrutura do material particulado do diesel [9].

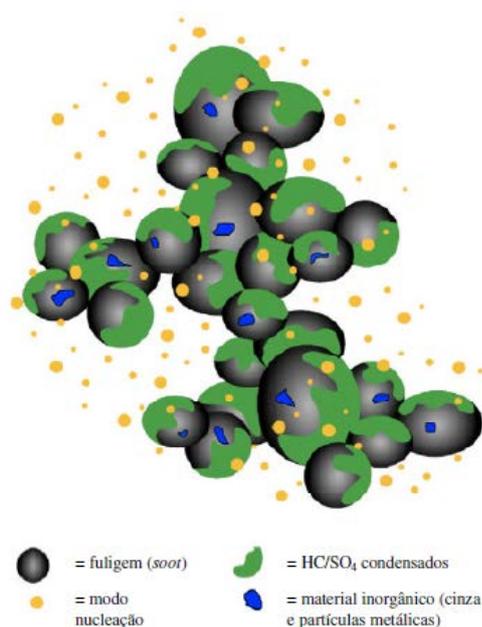


Figura 5: Representação esquemática da composição do material particulado do óleo diesel. Fonte: Maricq [9].

O material particulado pode ser subdividido em duas frações, sendo uma insolúvel (*soot*) – também chamada de “fração carbonácea sólida” ou “fuligem” – composta essencialmente por carbono e espécies inorgânicas; e por uma fração orgânica contendo hidrocarbonetos derivados do combustível e do óleo lubrificante, que pode ser subdividida em fração orgânica solúvel e fração orgânica volátil.

A formação do MP ocorre a partir da combustão incompleta do diesel, o que é explicado se as gotículas do combustível pulverizado não se misturarem completamente com o oxigênio abundante, em nível molecular, durante a queima. A partir de então, desenvolvem-se várias etapas que levam à formação de estruturas policíclicas, as quais constroem blocos de partículas de fuligem (1-2 nm). O tamanho das partículas cresce devido à coagulação com outras moléculas da fase gás, aumentando, assim, a área superficial dessas partículas e tornando-as esféricas (10-30 nm). Uma nova etapa de coagulação é iniciada, formando uma

cadeia de partículas agregadas com distribuição de tamanho entre 0,1 e 10 μm ; esses aglomerados, por sua vez, podem se unir formando grandes aglomerados.

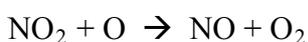
Evidencia-se que a estrutura do material particulado, por ser muito complexa, depende de alguns fatores como: carga, o tipo de máquina, modo de operação, qualidade do combustível e do óleo lubrificante. Também, é importante destacar que a caracterização do material particulado é altamente dependente das condições de amostragem, explicado pelo seu pequeno tamanho facilitar as variações na morfologia e na composição química dele próprio[10,11].

Como mencionado anteriormente, o MP apresenta um tamanho pequeno, representando perigo, visto que dessa forma ele é facilmente inalado pelas vias respiratórias, podendo aglomerar-se nos alvéolos pulmonares. Várias doenças crônicas do trato respiratório são associadas ao efeito da presença da fuligem. Sabe-se que ela influencia consideravelmente sobre a ocorrência da gripe, asma e enfisema. Além disso, por conter grande quantidade de compostos mutagênicos, tumores pulmonares são normalmente atribuídos à presença de MP. Nos grandes centros urbanos, a presença deste poluente também se relaciona a doenças oculares, a danos cerebrais e infecções generalizadas [12-15].

2.2.4.2. Óxidos de Nitrogênio (NO_x)

Os óxidos de nitrogênio são considerados importantes contaminantes ambientais, pois participam da chuva ácida e do “smog” fotoquímico. Óxidos de nitrogênio apresentam-se nos gases de exaustão como óxido nítrico (NO) e dióxido de nitrogênio (NO_2), sendo que 95% das emissões estão na forma de NO , que puro, é praticamente inofensivo, mas facilmente oxidado, formando NO_2 . O NO_2 , por sua vez, é um gás muito tóxico, causando, à pessoa atingida, ardência nos olhos, no nariz e nas mucosas em geral, provocando degenerações celulares.

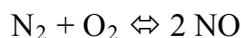
O dióxido de nitrogênio formado na região da chama é facilmente convertido em óxido nítrico pela reação:



O mecanismo de formação de NO, reportado por Zeldovitch, onde o nitrogênio e o oxigênio atmosférico reagem ambos atômicamente e molecularmente na zona de queima do gás é o seguinte [16]:



Assim, expressando a reação global:



É importante salientar que a taxa de formação dos óxidos de nitrogênio depende da temperatura atingida pelos gases durante a combustão.

2.3. ATIVIDADE CATALÍTICA

2.3.1. Introdução

Se pararmos para pensar quando uma reação catalítica foi utilizada pela primeira vez, nos daremos conta que, indubitavelmente, a fermentação alcoólica – biocatálise que vem do início do neolítico – foi a pioneira, mas de produção artesanal. Do ponto de vista industrial, tal pioneirismo se deve a indústria dos sabões, construída baseada numa reação catalítica homogênea, realizada a pelo menos 2500 anos atrás.

O termo catálise foi descrito por Berzelius somente em 1836, descrevendo o fenômeno da seguinte maneira: conjunto de efeitos químicos produzidos pelos catalisadores.

Datam do fim do século XIX as primeiras pesquisas em catálise, mais precisamente em catálise ácido-base, coincidindo com trabalhos relacionados à físico-química de soluções eletrolíticas, donde nomes com Arrhenius, Ostwald, Van't Hoff, Bronsted, Lewis e, pouco mais tarde, Huckel, Hammett, Bjerrum e Bell estão ligados a esta fase [17].

Foi Friederich Wilhelm Bronsted que, em 1895, definiu catalisador como uma substância que altera a velocidade de uma reação. Definição que permanece até hoje, e lhe atribuiu, em 1909, o Prêmio Nobel pelos seus trabalhos sobre catálise.

A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), em 1976, definiu catálise como um fenômeno no qual uma quantidade relativamente pequena de uma certa substância, denominada catalisador, aumenta a velocidade de uma reação química sem que ela seja consumida durante essa reação.

Hoje em dia há uma gama enorme de produtos sintetizados por processos catalíticos. Alimentos, medicamentos, combustíveis, solventes, produtos agrícolas, polímeros, enfim, é extraordinário constatar que a catálise está presente em cerca de 85% de todos os processos de transformação química, cujos produtos são obtidos através de processos que, em pelo menos uma das etapas de síntese, requerem a utilização de um catalisador.

2.3.2. Ferroceno

O descobrimento do ferroceno no início da década de 50 abriu algumas possibilidades importantes na química de organometálicos.

Em 1951, Kealy e Paulson, da Universidade de Duquesque em Pittsburg, descreveram a síntese de um composto de ferro e dois grupos ciclopentadienila. A estrutura proposta era incorreta como depois provariam Geoffrey Wilkinson e Ernst Fischer, independentemente, em trabalhos que lhes valeram o Prêmio Nobel de Química de 1973. A Figura 6 representa o composto ferroceno proposto por Wilkinson e Fischer. É um composto organometálico de fórmula molecular $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, constituído por dois anéis ciclopentadienila ligados em lados opostos do átomo central de ferro.

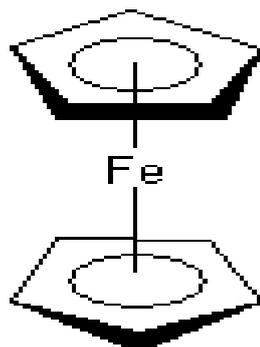


Figura 6: Representação do Ferroceno.

A química dos derivados do ferroceno é muito ampla, com grande versatilidade e potencial de aplicações em áreas como a catálise, a eletroquímica e a medicina. Posteriormente, em virtude do objetivo do nosso trabalho, focaremos a utilização do ferroceno como aditivo catalisador no óleo diesel.

Utilizamos o ferro, mas poderíamos ter optado por qualquer outro organometálico como aditivo. Nossa escolha foi baseada na estabilidade do reagente, em sua boa solubilidade no óleo diesel, seu baixo valor comercial, mas principalmente pela sua biocompatibilidade.

3. SITUAÇÃO ATUAL

No Brasil, seguindo os modelos estabelecidos por órgãos americanos e europeus que cuidam dos limites das emissões veiculares, desde 1980, o CONAMA (Conselho Nacional de Meio Ambiente) tem estabelecido padrões e métodos cada vez mais rigorosos, utilizando-se, assim, motores cada vez mais eficientes, além de melhorias dos combustíveis e dos tratamentos da exaustão[18-20].

Está previsto para entrar em vigor em 2012 a fase P-7 do PROCONVE (Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores) que é uma legislação similar à europeia EURO V. Para serem atendidos, os novos limites de emissões da P-7 exigem, além das modificações nos motores, novos sistemas de pós-tratamento dos gases de escapamento e diesel com reduzido teor de enxofre.

Em relação a fase atual (fase P-5 equivalente à EURO III, válida para veículos produzidos até dezembro de 2011) a nova legislação traz uma redução de 80% das emissões de material particulado e 60% de óxidos de nitrogênio. Entretanto, se compararmos com o início do PROCONVE, em 1986, a redução de MP da nova fase é de 96,3% e a de NO_x, de 87,3%.

A nova legislação exige novas tecnologias para caminhões e ônibus. Uma destas tecnologias é a Recirculação do Gás de Escapamento, chamada de EGR (*Exhaust Gas Recirculation*), onde através desse sistema o gás retorna à admissão, reduzindo a temperatura da combustão e eliminando os NO_x. Adicionalmente, é necessário um sistema de turboalimentação mais complexo e filtro de partículas no sistema de escape.

Outra tecnologia é a Redução Catalítica Seletiva, a SCR (*Selective Catalytic Reduction*), onde um reagente líquido a base de uréia (o Arla 32) é pulverizado no gás de escapamento, ocorrendo uma reação química no filtro catalisador que transforma os NO_x em nitrogênio e vapor d'água, e praticamente neutraliza a geração de óxidos de nitrogênio. O consumo de Arla 32 é praticamente 5% do de diesel. Em geral, a capacidade do tanque de Arla 32 deve ser suficiente para um reabastecimento a cada 3 ou 4 tanques de diesel. É um produto inofensivo e pode ser manuseado sem problemas. Quanto ao material particulado, esse poluente é reduzido no próprio motor, durante a combustão.

Um novo equipamento obrigatório nos veículos P-7 é o sistema de Diagnóstico de Falhas a Bordo, o OBD (*On Board Diagnose*), que monitora e registra mais de 200 possibilidades de falhas, especialmente as do sistema de pós-tratamento do gás de escapamento. O OBD atua quando algo está errado e alerta os motoristas por meio de luzes indicadoras no painel. Ocorrendo uma falha grave, será percebida uma perda de torque na primeira partida do motor.

Essas tecnologias requerem uma redução assídua dos níveis de enxofre do combustível, pois seus sistemas de pós-tratamento são sensíveis ao mesmo. Inicialmente será implantado um diesel com 50 ppm de enxofre, e posteriormente, um com 10 ppm. Atualmente o diesel vendido nos grandes centros urbanos contém 500 ppm de enxofre e no interior do país, 1800 ppm. Mas, desde 2009 o diesel contendo 50 ppm de enxofre já é fornecido para as frotas urbanas das principais regiões metropolitanas[21].

Atualmente, os *designs* utilizados nos veículos tornaram-se parte integral nas estratégias de operações de suas emissões. A Figura 7 mostra um projeto de um típico elemento filtrante utilizado ultimamente [22]. Tal tecnologia reúne uma colméia catalítica seguida por um filtro cerâmico simples, sendo, assim, coletada a fração de MP que não foi regenerada. A recuperação do filtro só será possível a partir da queima do MP acumulado. A maior dificuldade neste caso é que a temperatura do gás de exaustão do diesel é usualmente muito menor que a temperatura necessária para a queima da fuligem. Por outro lado, um excesso de fuligem coletada no filtro ocasionará um aumento da pressão associada a um fluxo mais lento e temperaturas maiores, levando a queimas mais eficientes neste compartimento [14].

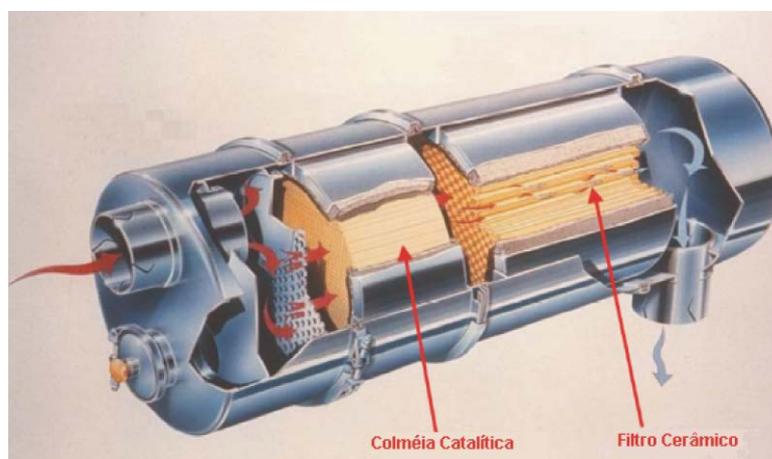


Figura 7: Elemento filtrante composto por uma colméia catalítica e um filtro cerâmico [22].

Outra alternativa é a utilização de um composto organometálico solúvel no combustível, funcionando como um catalisador para a redução das emissões. Essa tecnologia necessita de um filtro na saída dos gases de escape, capaz de reter o MP e o catalisador, e que tenha porosidade suficiente para não restringir o fluxo de gases, além de ter uma boa resistência térmica e mecânica.

4. OBJETIVO

O presente trabalho tem como foco principal o desenvolvimento de um processo visando a redução das emissões de material particulado gerado na combustão dos motores Diesel. Foram avaliados dois combustíveis com diferentes teores de enxofre. Os combustíveis foram aditivados com um organometálico com elevada solubilidade no óleo diesel para formação de nanopartículas ativas na oxidação do material particulado gerado durante o processo de combustão. Os resultados foram obtidos realizando ensaios com motor e reação de oxidação a temperatura programada, indicando que, quando os combustíveis foram aditivados com 15 ppm de ferro (50 ppm de ferroceno) obtém-se uma redução de 80% nas emissões de material particulado independente do teor de enxofre. Nas condições utilizadas nos ensaios com motor obteve-se 0,02 g/kWh de material particulado, valor compatível com a fase P-7 do PROCONVE que entrará em vigor.

5. PROPOSTA TECNOLÓGICA

Com a finalidade de diminuir as emissões de material particulado para a atmosfera e conseguir atender os limites admissíveis propostos pela EURO V (equivalente a fase P-7 do PROCONVE), a economia das empresas do setor de transportes poderá ser afetada.

Para ficar dentro da faixa admissível de emissão de MP (0,02 g/kW.h) uma das alternativas é a implementação do motor Diesel eletrônico, juntamente com a utilização de um combustível de alta qualidade. Essas modificações acrescentam custos significativos para serem implantadas.

Outra alternativa é a que estamos propondo neste presente trabalho: utilizar um aditivo catalisador no combustível para a redução das emissões. Nesta proposta os motores continuam sendo mecânicos, e não é necessário modificações no combustível utilizado. Porém, esse sistema não elimina o MP por completo, exigindo a introdução de um filtro na saída dos gases. Caso não tenha um filtro associado, além da emissão de partículas finas de MP (as mais nocivas à saúde humana), têm-se a emissão de resíduos do próprio catalisador, que representa um novo poluente (não regulamentado).

Em relação ao ferroceno, quantidades irrisórias (ppm) são adicionadas ao combustível, carreando baixos valores para sua utilização, visto também que seu valor comercial não é alto.

Para avaliar a viabilidade econômica da nossa proposta, supomos a situação de uma empresa de transporte público, de circulação urbana, que possui aproximadamente 200 ônibus: 50 são equipados com motores de injeção controlada eletronicamente, atendendo as atribuições dos órgãos ambientais; e os 150 restantes ainda são motores mecânicos, estando fora dos limites admissíveis.

Supondo a obrigatoriedade do cumprimento da fase P-7 proposta pelo PROCONVE, fizemos uma estimativa do capital envolvido em um período de 10 anos, comparando custos envolvidos na substituição da frota e implantação da nossa proposta tecnológica.

Alguns termos da Matemática Financeira que utilizamos:

- Capital (P): é o valor aplicado através de alguma operação financeira.
- Juros (J): representam a remuneração do capital em alguma atividade produtiva, representado pela fórmula $J = P.i.n$, onde “P” representa o capital, “i” é a taxa unitária de juros e “n” é o período.

- Montante (M): é a soma do capital com os juros ($M = P + J$).

Primeiramente vamos pensar na possibilidade da troca de motores mecânicos por eletrônicos: alternativa praticamente descartada, pois dificilmente uma empresa iria trocar apenas o motor dos veículos, ficando com a “carcaça” antiga. Então, é melhor pensarmos mais drasticamente e, ao invés de trocar somente os motores, a empresa optaria pela troca dos veículos completos. Cada ônibus custa cerca de 300 mil reais, sendo necessário à empresa um capital (P) inicial, para renovação da frota de 150 ônibus, em torno de 45 milhões de reais. Supondo que a mesma, para conseguir tal capital, faça um empréstimo com uma taxa unitária de juros (i) de 10% ao ano, e um período (n) de 10 anos. O juros total será de ($J = 45.000.000 \times (10/100) \times 10$) 45 milhões de reais, mesmo valor do capital investido. Logo, o montante ($M = P + J$) será de 90 milhões de reais, ou seja, representa o dobro do investimento inicial. Além disso, ainda há os gastos para a melhoria da qualidade dos combustíveis.

Agora, para implementar a nossa proposta tecnológica, temos que salientar que seria desnecessário a melhoria dos combustíveis, ou seja, continuaríamos utilizando o óleo diesel de padrão atual, livrando-nos deste gasto adicional. E o mais importante é que continuaríamos usando os mesmos motores. É importante lembrar como funciona a política tributária no Brasil: o IPVA (Imposto sobre Propriedade de Veículos Automotores) diminui com o passar dos anos, diferentemente de outros lugares no mundo. Esse fator é dificultante para a substituição dos veículos antigos (mecânicos) pelos novos (eletrônicos), sendo mais um ponto positivo para a nossa proposta tecnológica.

Como dito anteriormente, para a implementação tecnológica proposta neste trabalho, precisaríamos de um filtro introduzido na saída dos gases dos motores Diesel para reter resíduos do próprio catalisador, reduzindo danos ambientais. Novamente analisando a situação da frota da empresa de transporte público, seria necessário um capital inicial de aproximadamente 450 mil reais, visto que em cada veículo gastaríamos cerca de 3 mil reais para a instalação do filtro. Porém, com o tempo o ferro vai acumulando-se no filtro sendo necessária trocá-lo de ano em ano. Utilizamos a mesma taxa unitária de juros ($i = 10\%$ ao ano), porém, agora o período é de apenas um ano ($n = 1$), visto que a empresa fará o investimento ano a ano. O juros total ($J = 450.000 \times (10/100) \times 1$) será de 45 mil reais. Nesse caso o montante ($M = 450.000 + 45.000$) será de 495 mil reais no primeiro ano.

Nossa proposta tecnológica é financeiramente mais viável, pois além de necessitar de um capital inicial bem inferior, serão feitos investimentos de curto prazo, representando um risco menor à empresa. Como os órgãos ambientais são bem ativos, buscando sempre a

melhoria da qualidade ambiental, novas legislações poderão entrar em vigor nos próximos anos, implicando novas modificações nos motores, e isso representa riscos a investimentos de longo prazo. Também, se a empresa optar pela implantação tecnológica por nós proposta, temos que avaliar que não será necessário obrigatoriamente a troca de 100% dos filtros ano a ano, visto que alguns ônibus circulam menos que outros, acumulando menos partículas. Além disso, temos que levar em conta que os gastos com a melhoria dos combustíveis (necessário para os motores eletrônicos funcionarem devidamente) representaria um acréscimo bem maior aos custos totais quando relacionado com os valores gastos com o catalisador.

6. PARTE EXPERIMENTAL

6.1. COMBUSTÍVEIS E REAGENTES

Os combustíveis utilizados para a realização das amostragens foram fornecidos pela *REFAP* (Refinaria Alberto Pasqualini), e denominados S500 e S50, apresentando, respectivamente, 450 e 5 ppm de enxofre em suas composições. Suas características são apresentadas no ANEXO A e no ANEXO B.

O catalisador utilizado foi o ferroceno (pureza 99%) (*Merck*[®]).

Os gases utilizados foram: Hélio (5.0 Analítico) (*White Martins*[®]) e Oxigênio (pureza > 99,99%) (*Air Liquid*[®]).

6.2. INSTRUMENTAÇÃO

Para a realização deste trabalho utilizamos a seguinte instrumentação:

- Registrador de temperatura, voltagem, amperagem e carga, *Fieldlogger Novus*[®];
- Sensores de temperatura: termopares *Novus*[®] tipo “K” e “Pt100”;
- Controladores universais de processos, *Novus*[®] N1100;
- Registrador/indicador/integrador de fluxo mássico de gás, *Sensirion*[®];
- Manômetro;
- Célula de carga, 10 kg, *Alfa Instrumentos*[®];
- Cilindro de inox (3,5 L);
- Bomba de vácuo, *Edwards*[®], modelo E2M8;
- Válvulas: de 3 vias; de bloqueio; e de controle de fluxo;
- Balança Analítica, com precisão de 0,0001 g, *Ohaus*[®], modelo AS 2005;
- Forno com controle eletrônico de temperatura;
- Suporte de aço inox;
- Filtro de fibra de vidro de 47 mm de diâmetro, *Macherey-Nagel*[®];

- Motor *Toyama*[®], T 70F (especificações ilustradas na Tabela 1);
- Banco de resistências de 4000W.

Tabela 1: Especificações do motor Toyama modelo T 70F.

Modelo	Toyama, T 70F
Tipo	Monocilindro, 4tempos, injeção direta de combustível
Refrigeração	Refrigeração a ar
Diâmetro x curso, mm	78x62
Cilindrada, L	0,296
Rotação nominal, RPM	3000 – 3600
Potência nominal, Kw	4 - 4,4
Velocidade média do pistão, ms ⁻¹	6,2 - 7,44
Pressão efetiva média, kPa	540,5 - 496,6
Relação de consumo de combustível, gkW ⁻¹ h ⁻¹	< 280 - <292
Taxa de compressão	14:01
Relação de consumo de óleo lubrificante, gkW ⁻¹ h ⁻¹	< 4,08
Quantidade de óleo lubrificante, L	1,1
Tipo de lubrificação	Bomba óleo
Tipo de partida	Elétrica
Peso líquido, kg	33
Abertura da válvula de admissão	18° A.P.M.S
Fechamento da válvula de admissão	46° D.P.M.S
Abertura da válvula de exaustão	52° A.P.M.S
Fechamento da válvula de exaustão	12° D.P.M.S
Ângulo inicial da injeção de combustível	17°
Temperatura dos gases de exaustão, °C	< 480
Temperatura do óleo do motor, °C	< 95
Pressão de injeção, Mpa	19,6

6.3. METODOLOGIA

6.3.1. Amostragem e quantificação do material particulado gerado no processo de combustão

Para a amostragem do material particulado é necessário trabalharmos com um fluxo constante. A vazão dos gases não pode ser muito baixa (<4L/min), pois assim a massa de material particulado total apresenta altas dispersões devido a baixa velocidade do gás processado. Para vazões superiores (>15L/min), a velocidade do gás é muito alta e provoca, devido a alta deposição do material particulado, um diferencial de pressão grande. Para evitar esses problemas, escolhemos vazões entre 4L/min e 15L/min para a operação do nosso sistema.

A temperatura influencia muito na quantificação do material particulado. Devido a isso, fizemos amostragens em diferentes temperaturas, utilizando um forno com controle eletrônico de temperatura envolto num suporte de aço inox. Para reter o material particulado utilizamos, dentro do suporte de aço inox, um filtro de fibra de vidro com 47 mm de diâmetro (*Macherey-Nagel*[®]). Os gases de exaustão passam através do filtro com o auxílio da sucção realizada por uma bomba de vácuo, e um indicador/registrador/integrador de fluxo mássico de gás (*Sensirion*[®]) mediu a vazão dos gases. Com a ajuda de uma válvula agulha (situada antes da sucção da bomba de vácuo) a vazão de gases foi ajustada. A Figura 8 ilustra o sistema de amostragem.

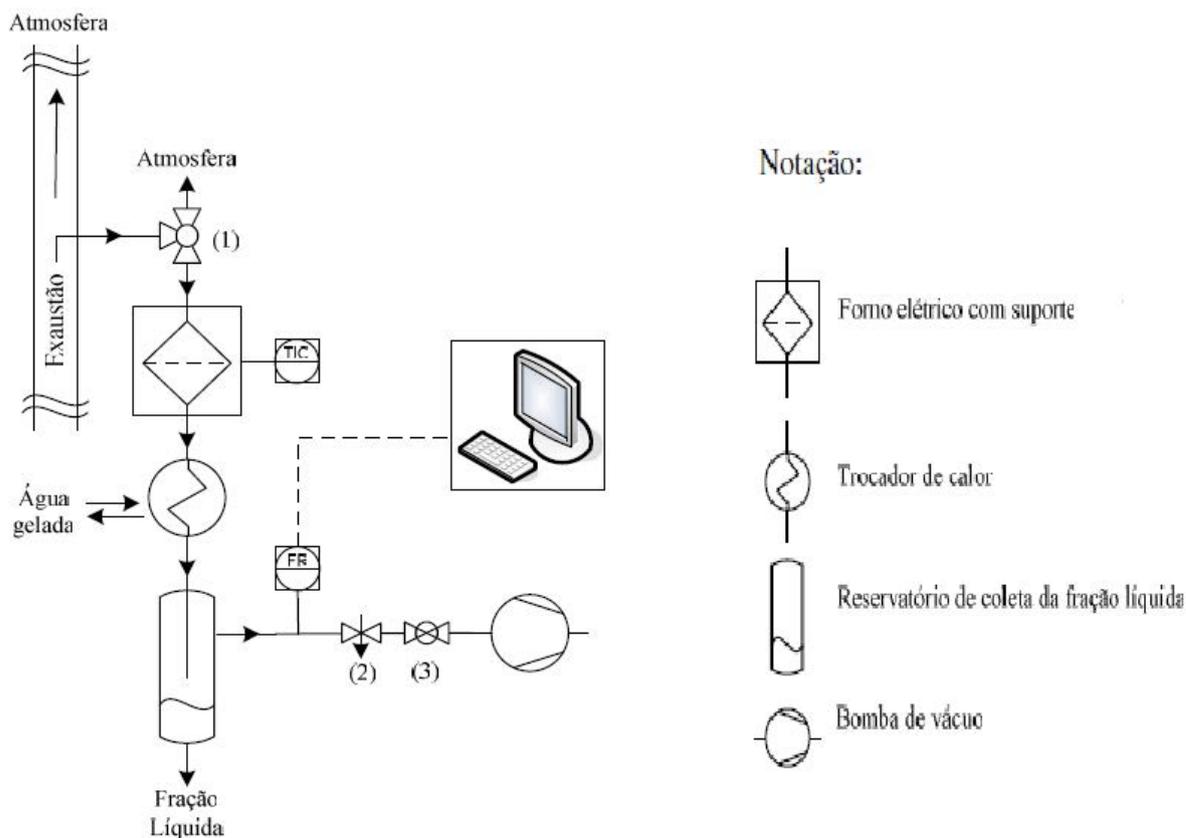


Figura 8: Sistema de amostragem do material particulado. (1) Válvula de três vias; (2) Válvula de controle de fluxo; (3) Válvula de bloqueio; FR: registrador de fluxo; TIC: controlador e indicador de temperatura.

A quantificação do material particulado é feita por análise gravimétrica pesando o filtro de fibra de vidro antes e logo após o término do ensaio, de modo que o material particulado coletado esteja seco com a menor quantidade possível de hidrocarbonetos voláteis. Por diferença de peso quantificamos o material particulado que fica retido no elemento filtrante. Utilizou-se uma balança analítica com precisão de 0,0001g (*Ohaus*[®], AS 2005) para as medições. Foram feitas amostragens de 1000L (1m³), registrados no registrador/indicador/integrador de fluxo mássico de gás. Ou seja, a unidade utilizada na quantificação do material particulado foi gramas de material particulado por metros cúbicos de gás.

Utilizando dois combustíveis distintos quanto ao teor de enxofre – um com 450 ppm e outro com 5 ppm – podemos analisar a influência deste parâmetro na quantificação do material particulado, bem como na sua atividade catalítica.

Também, foram feitos ensaios com combustíveis dosados com 5, 10, 15, 25, e 50 ppm de ferroceno (catalisador), com o intuito de analisar a interferência das partículas de ferro na atividade catalítica, na quantificação do material particulado, e nas emissões atmosféricas

6.3.2. Avaliação catalítica do material particulado

A avaliação catalítica foi feita através dos resultados das análises de Oxidação à Temperatura Programada (TPO). As análises foram realizadas numa unidade multipropósito com espectrômetro de massas a quadrupolo *Hiden MS*[®] acoplado na saída do reator operando com uma rampa de aquecimento de 10°C/min e em fluxo de He + 10% de O₂.

Amostras de material particulado (dosados ou não com ferroceno) retidas no filtro de fibra de vidro presente na saída dos gases de escape foram misturadas com carvão de silício (na proporção de 3mg de MP : 500mg de carvão de silício), e após homogeneização, foram feitas as oxidações a temperatura programada.

O parâmetro utilizado para avaliar o desempenho catalítico foi a temperatura de combustão do material particulado, que é definida como a temperatura correspondente à máxima formação de CO₂.

6.3.3. Análise microscópica do material particulado

Para evidenciar se as partículas de ferroceno se dispersam no material particulado, fato que possibilita um íntimo contato entre o metal (catalisador) e o material oxidado (matéria carbonácea), aumentando a atividade de oxidação do mesmo, realizamos Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) em algumas amostras de material particulado retido no filtro de fibra de vidro, utilizando um aparelho JEOL 1200, operando em 80kV.

7. RESULTADOS E DISCUSSÕES

7.1. QUANTIFICAÇÃO DO MATERIAL PARTICULADO

A quantificação do material particulado em função do volume de gás amostrado foi realizada por análise gravimétrica, pesando-se o elemento filtrante antes e após o processo de amostragem.

Primeiramente, para avaliarmos a influência da temperatura na formação do material particulado realizamos amostragens utilizando óleo diesel não dopado de catalisador. A Figura 9 mostra os resultados dos ensaios. Em temperaturas inferiores há uma maior quantidade da fração orgânica volátil que compõe o MP. Para temperaturas mais elevadas essa fração diminui, ou seja, a quantidade de material particulado diminui com o aumento da temperatura do sistema de amostragem.

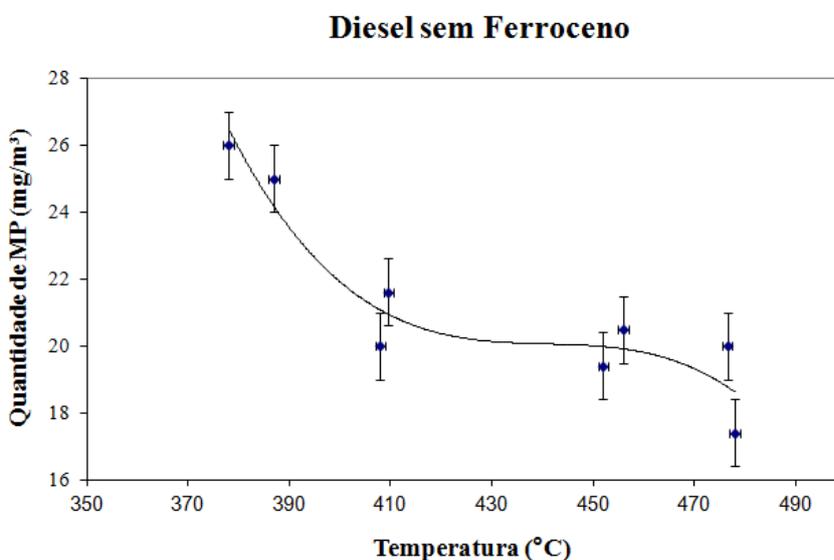


Figura 9: Quantidade de MP retido em função da temperatura para óleo diesel sem ferroceno.

Quando são dosadas certas quantidades de ferroceno no combustível, observa-se uma redução significativa da quantidade de material particulado retido à medida que a temperatura de amostragem aumenta, tanto para o combustível com teor de enxofre mais elevado – S500, com 450 ppm de enxofre – como para o de baixo teor, S50 (5 ppm de enxofre), como demonstrado na Figura 10, para ambos os combustíveis dosados com 50 ppm de ferroceno.

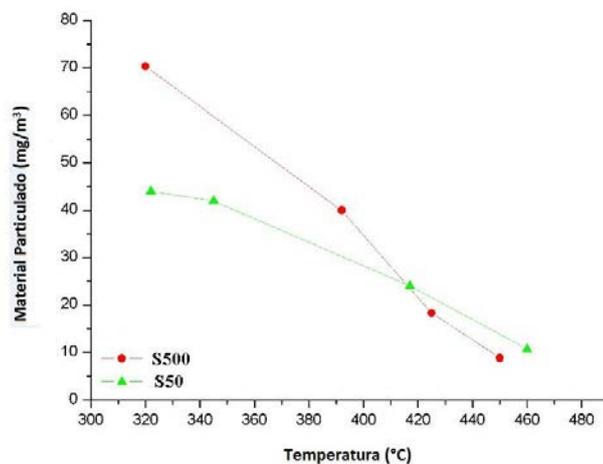


Figura 10: Massa de MP retido em função da temperatura de amostragem para combustíveis dosados com 50 ppm de ferroceno.

Nota-se que o diesel S50 apresenta menor formação de MP em relação ao S500. Isto deve-se às diferenças nas propriedades físico-químicas entre esses dois combustíveis, que afetam diretamente o mecanismo de atomização, favorecendo a formação de gotas de menor diâmetro, gerando uma menor quantidade de material particulado. Para o S500 tem-se um maior acúmulo de MP devido, principalmente, a maior temperatura de destilação T_{90} , que corresponde a temperatura na qual 90% do volume do combustível é destilado, visando controlar o teor de frações pesadas no óleo diesel, com o objetivo de minimizar a formação de depósitos no motor, as emissões gasosas de hidrocarbonetos não queimados, a emissão de fumaça preta e de óxidos de nitrogênio. A volatilidade das frações pesadas também é responsável pela economia de combustível com o motor quente [6].

A Tabela 2 apresenta as propriedades físico-químicas dos dois combustíveis utilizados.

Tabela 2: Propriedades físico-químicas dos combustíveis utilizados.

	Massa Específica (kg/m ³)	Viscosidade (cSt)	90% Recuperados (D86)	Ponto de Fulgor (°C)	Enxofre Total (mg/kg)
Método	D4294	D445	D86	D93	D4294
Diesel - S50	835	2,6	332	69	5,6
Diesel – S500	850	3,3	354	68	452

V.Weiser e colaboradores afirmam, em estudos que fizeram, que 1% de ferroceno solubilizado no diesel reduzem em cerca de um terço o volume de material particulado dos gases de escape. O ferroceno evapora conjuntamente com o óleo diesel e se decompõe a cerca

de 470°C, no interior da chama. Quando o material particulado é formado, óxido de ferro é inserido na forma homogênea no interior das partículas de material particulado, catalisando a combustão a temperaturas mais baixas, dentro da faixa de operação normal dos motores Diesel [23].

No presente trabalho realizamos amostragens com óleo diesel puro, e também, adicionamos 5, 10, 15, 25, e 50 ppm de ferroceno ao combustível para analisarmos a influência do catalisador na formação do material particulado, e conseqüentemente, na redução das emissões do mesmo. A Figura 11 ilustra os resultados das amostragens, sendo evidente a redução da quantidade de material particulado retido com o aumento de ferroceno dosado, ficando claro que as partículas de ferro aumentam a atividade catalítica de oxidação do material particulado, diminuindo consideravelmente as emissões.

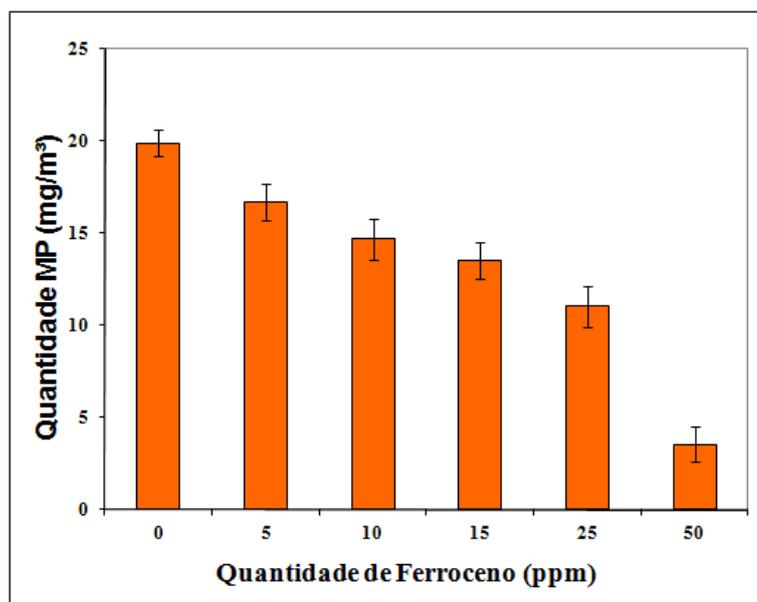


Figura 11: Quantidade de MP em função da quantidade de ferroceno dosado ao combustível.

7.2. VAZÃO DOS GASES DE EXAUSTÃO

Outro parâmetro utilizado para avaliarmos a atividade catalítica de oxidação do material particulado foi analisarmos os perfis de vazão dos gases de exaustão provenientes dos motores Diesel.

Para efetuarmos essa análise utilizamos um registrador/indicador/integrador de fluxo mássico de gás, *Sensirion*[®], que, com o auxílio de uma bomba de vácuo, registra a vazão dos gases de exaustão que atravessam o elemento filtrante instalado na saída dos gases do motor.

As Figuras 12 e 13 apresentam a vazão do gás de descarga que flui através do elemento filtrante (submetido a um diferencial de pressão de 500 mbar), respectivamente para o diesel S500 e S50, em diferentes temperaturas de amostragem, dopados ou não de ferroceno. Como podemos observar, à medida que a temperatura de amostragem aumenta a vazão de gás é mantida em um patamar superior, obtendo-se um menor tempo para amostragem de 1000 L.

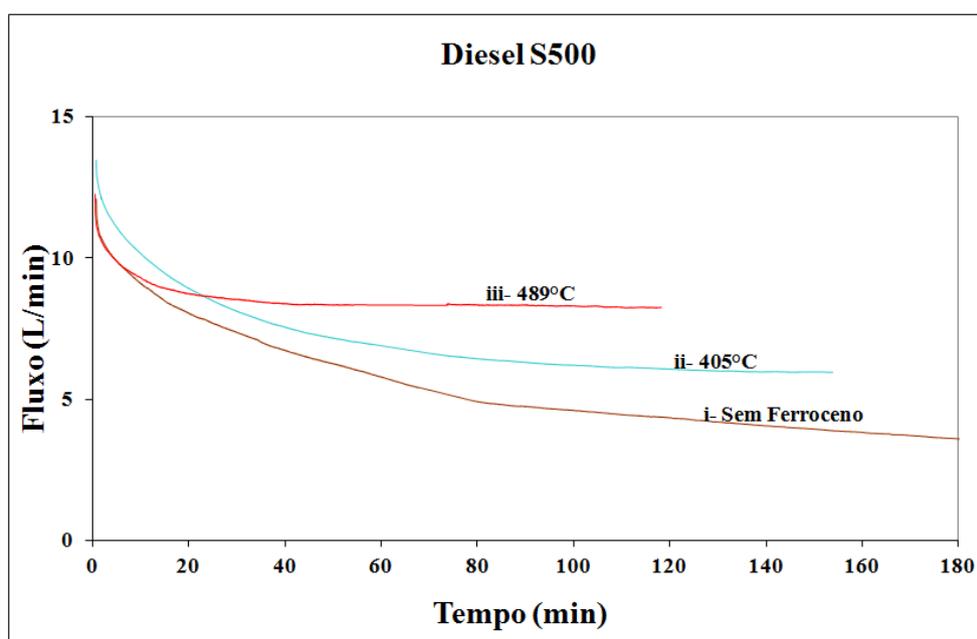


Figura 12: Vazão do gás pós-combustão (L/min) em função do tempo (min) para o diesel S500: (i) combustível isento de ferro e temperatura média de coleta de 415°C; (ii) combustível com 50 ppm de ferroceno e temperatura média de coleta de 408°C; (iii) combustível com 50 ppm de ferroceno e temperatura média de coleta de 489°C.

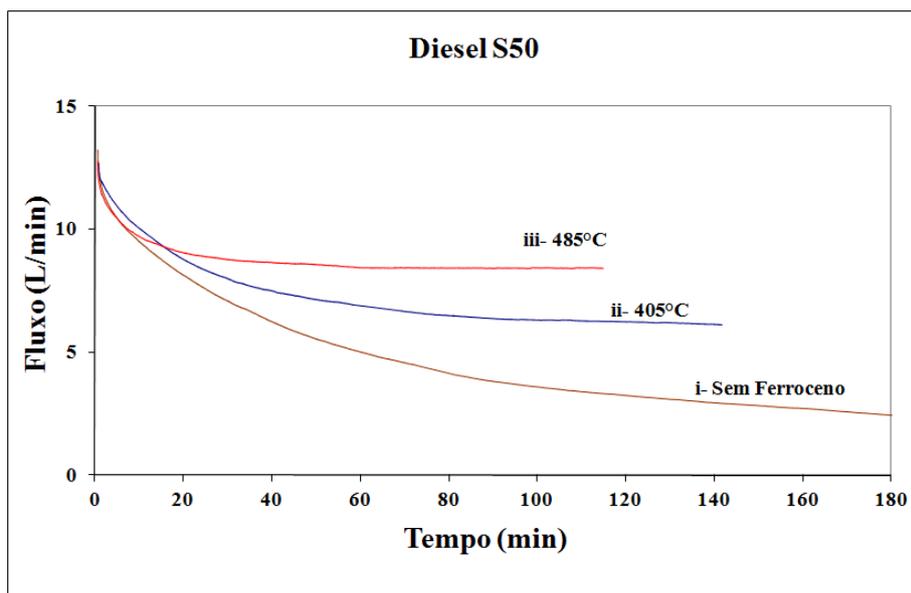


Figura 13: Vazão do gás pós-combustão (L/min) em função do tempo (min) para o diesel S50: (i) combustível isento de ferro e temperatura média de coleta de 415°C; (ii) combustível com 50 ppm de ferroceno e temperatura média de coleta de 405°C; (iii) combustível com 50 ppm de ferroceno e temperatura média de coleta de 485°C.

Estes resultados indicam que a presença de ferro no combustível, aumenta a atividade catalítica de oxidação do MP, reduzindo a restrição do fluxo de gás através do elemento filtrante.

Como explicado na Seção 5 do presente trabalho, nossa proposta de aditivar o óleo diesel com algum organometálico (no caso, o ferroceno) necessita de um filtro para reter as partículas do mesmo, emitindo a quantidade mínima para o ambiente. Este filtro só terá uma real utilidade para combustíveis aditivados, pois sem catalisador ocorrerá, rapidamente, obstrução no filtro devido ao acúmulo de material particulado, restringindo completamente a passagem dos gases, resultando em uma alta pressão na descarga do motor, e conseqüente mau funcionamento do mesmo.

Uma alternativa encontrada foi sinterizar um filtro cerâmico que apresentasse uma alta porosidade, possibilitasse uma boa fluência dos gases de escape através dele, e tivesse uma boa resistência mecânica e térmica, além de reter as partículas de catalisador. Para averiguar se teríamos êxito, substituímos o filtro de fibra de vidro (*Macherey-Nagel*[®]) pelo filtro cerâmico na saída dos gases de escape, e através do registrador/indicador/integrador de fluxo mássico de gás (*Sensirion*[®]) verificamos que tal técnica apresentou bons resultados, pois a vazão dos gases teve uma pequena restrição durante a amostragem (conforme a Figura 14), evidenciando que o filtro reteve as partículas de ferro e que as mesmas oxidaram o MP retido no elemento filtrante, ou seja, o filtro se auto-regenerou durante o processo.

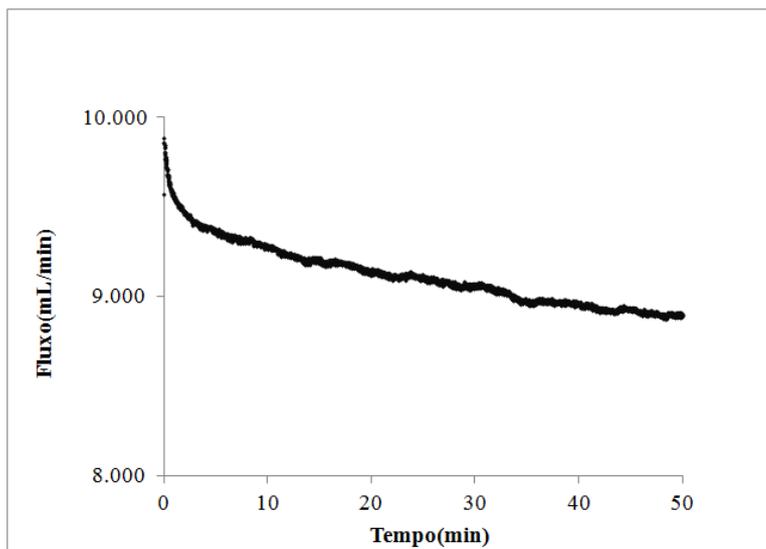


Figura 14: Vazão dos gases de exaustão utilizando filtro cerâmico.

7.3. OXIDAÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA (TPO)

Oxidação à Temperatura Programada (TPO) foi a técnica utilizada para avaliar a atividade catalítica do óxido de ferro presente no material particulado.

As análises foram realizadas numa unidade multipropósito com espectrômetro de massas quadrupolo *Hiden MS*[®] acoplado na saída do reator operando com uma rampa de aquecimento de 10°C/min e em fluxo de He + 10% O₂. Ahlstrom e Odenbrand relataram a preocupação na escolha da taxa de aquecimento, para que não atinja valores muito elevados, capazes de provocar ignição do MP por superaquecimento local cuja resposta é o perfil de conversão dos reagentes e de formação dos produtos na oxidação [24]. Optamos por uma rampa de aquecimento de 10°C/min até 900°C.

Para avaliar o desempenho catalítico o parâmetro utilizado foi a temperatura de combustão do material particulado, que é definida como a temperatura correspondente à máxima formação de CO₂.

Os resultados de atividade catalítica de oxidação do MP, para o combustível S50 (contendo 5 ppm de enxofre), avaliada em ensaios de TPO, estão apresentados na Figura 15. Como podemos observar o pico máximo de produção de CO₂ para o combustível que contém ferroceno está centrado em 485 °C, enquanto que para o combustível sem a presença de ferro o sinal está em 685°C. Estes resultados indicam um aumento na atividade de oxidação, deslocando o início da reação do MP em 200°C para combustíveis dopados com ferroceno.

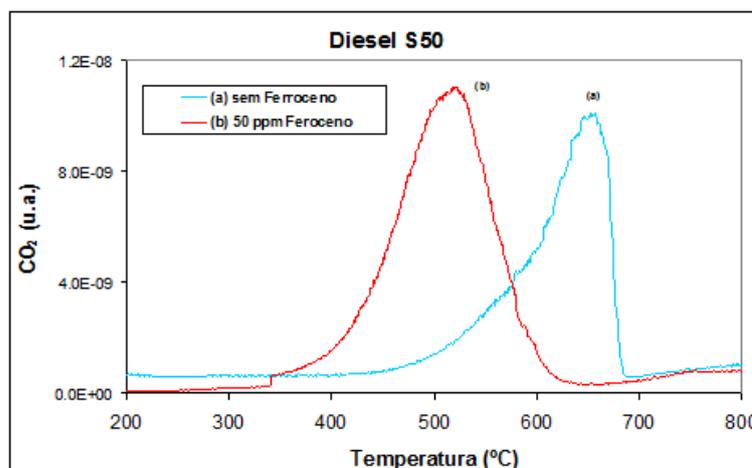


Figura 15: Atividade catalítica de oxidação do MP para o diesel S50; perfil (a) combustível isento de ferroceno; perfil (b) combustível dosado com 50 ppm de ferroceno.

Os resultados de atividade catalítica do MP para o combustível S500 (450 ppm de enxofre) estão apresentados na Figura 16. De forma análoga, observamos uma redução de aproximadamente 200°C no início da atividade de oxidação do MP para o combustível dopado com ferro. Essa redução brusca da temperatura para os combustíveis aditivados com ferroceno, possibilita que o material particulado possa se oxidar em temperaturas dentro da faixa operacional normal dos motores Diesel.

Adicionalmente, podemos constatar que o teor de enxofre praticamente não exerce nenhum efeito na atividade de oxidação do material particulado.

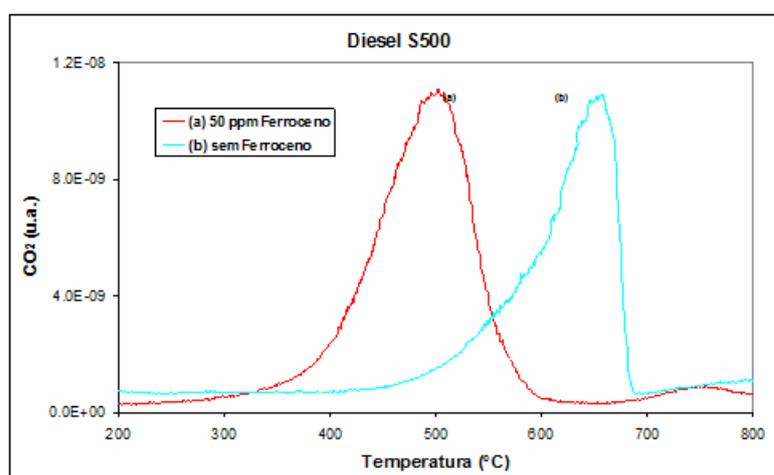


Figura 16: Atividade catalítica de oxidação do MP para o diesel S500; perfil (a) combustível dosado com 50 ppm de ferroceno; perfil (b) combustível isento de ferroceno.

7.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (TEM)

Para avaliarmos se as partículas de ferro apresentavam-se dispersas no material particulado retido no filtro localizado na saída dos gases de exaustão durante as amostragens, utilizamos a Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).

A Figura 17 apresenta imagens da TEM de um aglomerado de MP quando utilizado um diesel aditivado com ferroceno. É notadamente constatada a elevada dispersão das nanopartículas de ferro com um diâmetro médio de 10 nm, distribuídas de forma homogênea nos aglomerados.

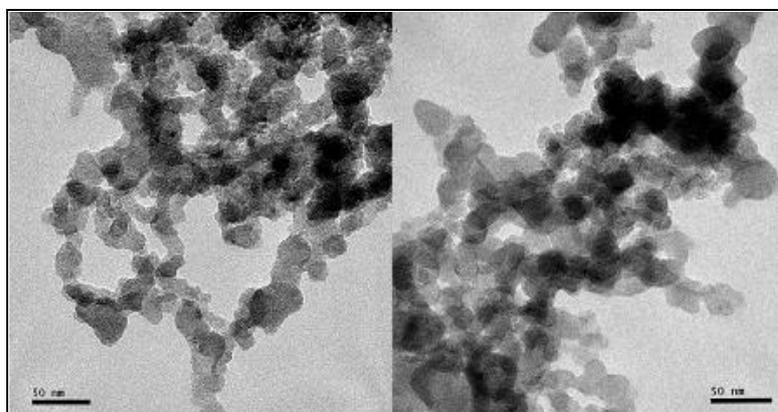


Figura 17: Aglomerado típico do MP de óleo diesel aditivado com ferroceno.

Esta formação de nanopartículas de ferro altamente dispersas no MP possibilita um íntimo contato do metal (catalisador) com o material a ser oxidado (matéria carbonácea) aumentando significativamente a atividade de oxidação do MP em temperaturas na região normal de operação dos motores Diesel.

7.5. QUANTIFICAÇÃO DAS EMISSÕES

Com a finalidade de constataremos que nossos ensaios apresentaram valores satisfatórios em relação às emissões, ou seja, se nosso processo de amostragem conseguiu atender aos limites propostos pela fase P-7 do PROCONVE (0,02 g/kWh de MP), alguns cálculos foram feitos e serão mostrados a seguir.

Algumas observações e aproximações necessárias:

- O volume da câmara de combustível do motor é de 0,250 litros, e a mesma tem eficiência de enchimento ($\eta_{\text{câm}}$) de 92%;
- A densidade do ar atmosférico utilizada é de 25 L/mol;
- A fórmula molecular do combustível utilizado é $\text{C}_{15}\text{H}_{32}$;
- O rendimento do gerador (η_{ger}) é de 70%;
- O motor opera a 3600 rpm, e realiza 30 aspirações de ar por segundo (a cada 2 rotações o ar é aspirado);
- Reação global: $\text{C}_{15}\text{H}_{32} + \text{Ar} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2 + \text{O}_2 + \text{HC's}$

Para facilitar o entendimento, a Figura 18 demonstra o balanço energético do processo de amostragem.

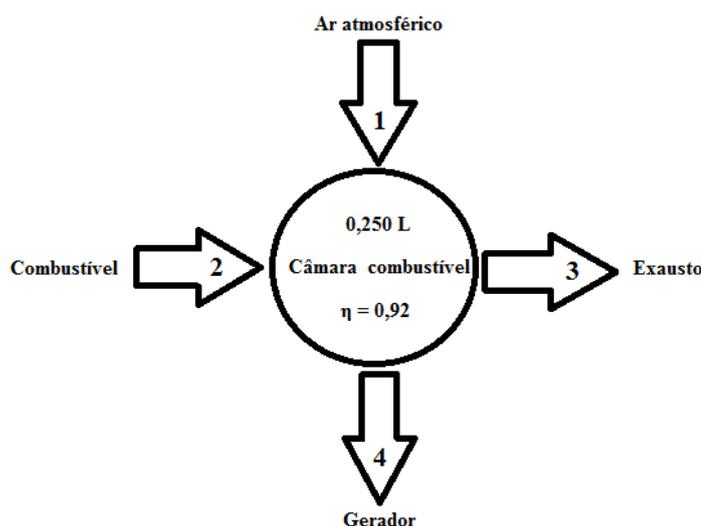


Figura 18: Balanço energético do processo de amostragem.

Em “1” temos a entrada de ar na câmara de combustível. A densidade do ar é de aproximadamente 25 L.mol^{-1} . O motor realiza 30 aspirações por segundo, visto que opera em 3600 rpm e a cada 2 rotações o ar é aspirado. Ou seja, 1800 rotações dividido por 60 segundos (1 minuto), temos 30 aspirações por segundo. Quantos litros de ar são aspirados? Multiplicando as aspirações de ar pelo volume da câmara de combustível e pela eficiência de preenchimento ($30 \times 0,92 \times 0,25$) temos $6,9 \text{ litros s}^{-1}$ de ar, que, ao dividirmos pela densidade do ar ($6,9 \text{ L.s}^{-1} / 25 \text{ L.mol}^{-1}$), representa $0,276 \text{ mol de ar.s}^{-1}$. O ar é composto por 78% de N_2 e 22% de O_2 , que representa, respectivamente, $0,215$ e $0,060 \text{ mol s}^{-1}$. Ao multiplicarmos esses valores por suas respectivas massas molares e fazermos a conversão de segundo para minuto, temos que a vazão de N_2 é de $361,2 \text{ g min}^{-1}$ ($0,215 \text{ mol s}^{-1} \times 28 \text{ g mol}^{-1} \times 60 \text{ s min}^{-1}$), e de O_2 é

de 115 g min^{-1} ($0,060 \text{ mol s}^{-1} \times 32 \text{ g mol}^{-1} \times 60 \text{ s min}^{-1}$), representando uma vazão de ar de 476 g min^{-1} .

A injeção de combustível, óleo diesel ($\text{C}_{15}\text{H}_{32}$) de massa molar 212 g mol^{-1} , ocorre em “2”. O consumo médio de combustível é representado pelo coeficiente angular do gráfico massa de combustível (g) versus tempo de amostragem (s) (ilustrado na Figura 19), fornecido pelo aquisidor de dados (Fieldlogger *Novus*[®]) que registra as variações de massa de combustível, tempo, temperatura dos gases de escape, voltagem, amperagem durante a amostragem.

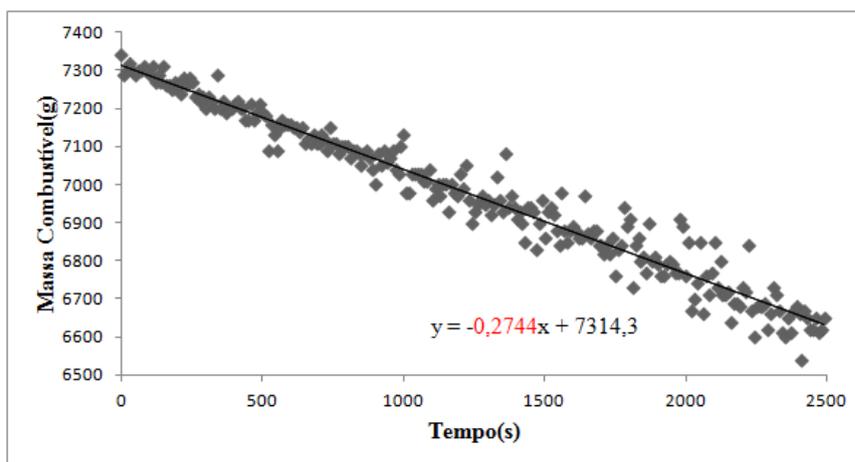
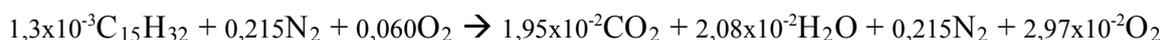


Figura 19: Gráfico massa de combustível versus tempo de amostragem.

Como demonstrado no gráfico tem-se um consumo médio de $0,274 \text{ g s}^{-1}$ de combustível. Para sabermos a quantidade molar de combustível dividimos esse valor pela massa molar do mesmo ($0,274 \text{ g s}^{-1} / 212 \text{ g mol}^{-1}$), resultando em $1,3 \times 10^{-3} \text{ mol}$ de combustível por segundo. Multiplicando esse valor pela massa molar e fazendo a conversão da unidade de tempo, temos uma vazão de combustível equivalente a $16,5 \text{ g min}^{-1}$ ($1,3 \times 10^{-3} \text{ mol s}^{-1} \times 212 \text{ g mol}^{-1} \times 60 \text{ s min}^{-1}$). Dividindo esta vazão de combustível pelo consumo específico médio (200 g / kWh) temos $0,0825 \text{ kWh min}^{-1}$, equivalente a $4,95 \text{ kWh h}^{-1}$ de combustível consumido. O consumo específico é calculado em função do consumo médio, da voltagem, da amperagem (fornecidos pelo Fieldlogger *Novus*[®]), e da eficiência do gerador (η_{ger}), conforme: $(\text{Consumo Médio} \times 3,6 \times 10^6 / (\text{Amperagem} \times \text{Voltagem})) \times (\eta_{\text{ger}})$. É importante salientar que o termo $3,6 \times 10^6$ é utilizado para simples conversão de energia, visto que é equivalente a 1 kWh.

Utilizando a base de tempo igual a 1 segundo, chegamos a reação global:



Logo, no exausto, representado na Figura 18 por “3”, temos a saída dos gases de escape, contendo um número total de 0,285 mol, equivalente a soma dos mols de CO₂, H₂O, N₂ e O₂, representados percentualmente por, respectivamente, 6,8%, 7,3%, 75,5% e 10,4%. No exausto, além destes gases, temos os hidrocarbonetos que formam o MP.

Passando a utilizar a base de tempo igual a 1(uma) hora, temos um vazão de ar entrando em “1” de 414 L min⁻¹ (6,9 L s⁻¹ ar x 60 min h⁻¹) que equivale a 24,84 m³ h⁻¹. Supondo que a densidade do ar é de 0,025 m³ mol⁻¹ nas condições de operação do motor, dividimos a vazão pela densidade de ar, obtendo 993,6 mol h⁻¹. Sabemos que temos 0,275 mol de ar entrando e 0,285 mol saindo no exausto. Logo fazendo o simples cálculo 993,6 mol h⁻¹ x (0,285 mol / 0,275 mol), temos uma vazão de 1025,3 mol (por hora) de gás.

Fizemos a quantificação de MP em base seca, logo, temos que descontar a água (7,3%). Então, a base seca contém 950,4 mol de gás. Multiplicando este valor pela densidade do ar obtemos um volume de 23,76 m³ de ar.

Geralmente recolhemos no filtro de fibra de vidro, localizado na saída dos gases de escape, cerca de 20 miligramas de MP por metro cúbico de gás. Então, para os 23,76m³ teremos 475,2 miligramas de MP. Dividindo essa quantidade de MP pelo consumo de combustível (475,2 mg / 4,95 kWh) teremos uma emissão de 0,096 g/kWh de MP, valor este acima do limite proposto pela fase P-7 do PROCONVE.

Porém, quando adicionamos 50 ppm de ferroceno no combustível, a quantidade de MP acumulado diminui, ficando em torno de 4 mg.m⁻³. Para 23,76 m³ tem-se 95,04 mg de MP, que representará um valor de 0,0192 g/kWh de MP nas emissões. Por sua vez, este valor alcançado atende aos novos limites propostos.

8. CONCLUSÕES

A atividade catalítica de oxidação do material particulado de combustíveis diesel dosados com ferro aumenta significativamente, possibilitando a redução nas emissões. O início da reação de oxidação do material particulado quando se utiliza diesel dopado com ferro situa-se dentro da faixa de operação da temperatura de exaustão dos motores, possibilitando uma completa oxidação sem a necessidade de aumento da temperatura para regeneração do filtro.

A atividade de oxidação do material particulado para combustíveis dopados com ferro não é afetada pela presença de enxofre no combustível, desta forma é possível a utilização dos combustíveis atualmente comercializados, tendo baixas emissões de material particulado. A utilização de combustíveis com baixo teor de enxofre aumenta significativamente o custo de processamento dos combustíveis, comprovando que a tecnologia proposta é econômica, além de eficiente.

A formação de nanopartículas metálicas nas emissões dos veículos diesel traz novas implicações ambientais, entretanto a utilização da tecnologia de filtros catalisadores na descarga dos motores diesel reduz as emissões de partículas para o meio ambiente reduzindo o impacto ambiental gerado pelos motores diesel.

Em virtude de o ferroceno representar um aditivo não regulamentado e trazer novas implicações ambientais, nossa proposta pode (ainda) não ser a melhor opção tendo em vista a questão ambiental, mas é, indubitavelmente, a alternativa mais viável economicamente.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Giacosa, D. *Motores endotérmicos*. 2. ed. Barcelona: Hoepli, **1967**, 722 p.
- [2] Heywood, J. B. *Internal combustion engine fundamentals*. New York: McGraw-Hill, **1988**, 930 p.
- [3] Owen, K., Coley, T. *Automotive Fuels Reference Book*. SAE, **1995**, 961 p.
- [4] Menezes, E. W., Silva, R., Cataluña, R., Ortega, R. J. C. *Fuel* **2006**, 85, 815.
- [5] Ministério de Minas e Energia. Balanço Energético Nacional (<http://www.mme.gov.br>).
- [6] Randazzo, M. L. *Emissões e performance de um veículo operando com misturas de óleo diesel, biodiesel e etanol*. Belo Horizonte, **2009**, 63-66 p.
- [7] Majewski, W. A., Khair, M. K., *Diesel emissions and their control*. SAE International **2006**, 122p.
- [8] Neeft, J. P. A., Makee, M., Moulijn, J. A. *Fuel Process Technol* **1996**, 47, 1.
- [9] Maricq, M. M. *Aerosol Science* **2007**, 38, 1079.
- [10] Durán, A., Carmona, M., Monteagudo, J. M. *Atmos Environ* **2004**, 38, 8203.
- [11] Sharma, M., Agarwal, A. K., Bharathi, K. V. L. *Atmos Environ* **2005**, 39, 3023.
- [12] Wong, S. S., Sun, N. N., Keith, L., Kweon, C. B., Foster, D. E., Schawer, J. J., Wilten, M. W. *Arch. Toxicol.* **2003**, 77, 638.
- [13] Tokiwa, H., Ohnishi, O. *Crit Rev Toxicol.* **1986**, 17, 23.
- [14] Crucq, A. *Catalysis and Automotive Pollution Control II*. Amsterdã, **1991**, 221-239 p.
- [15] Rangel, M. C., Carvalho, M. F. A. *Química Nova* **2003**, 26, 265.
- [16] Guibert, J. C., Faure-Birchem, E. *Fuels and Engines*. Paris: Technip, **1999**, v.2, 786 p.
- [17] Souza, R. F. *Catálise de Coordenação: Conceitos fundamentais e Aplicações*. Porto Alegre **2005**, 3-4 p.
- [18] Braun, S., Appel, L. G., Schmal, M., *Química Nova* **2003**, 27, 472.
- [19] Farrauto, R. J., Hech, R. M. *Catal. Today* **1999**, 51, 351.
- [20] Montanaro, L., *Ceram. Int.* **1999**, 25, 437.
- [21] Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores (<http://www.anfavea.com.br>).
- [22] Gomes, L. F., *Compostos de Cério como Redutores de Fuligem no Uso de Biodiesel como Combustível* **2008**, 24 p.

[23] Weiser, V., Eisenreich, E. R., Pfeil, A. *Mechanisms of Soot reduction in Diesel Pool Fire by Ferrocene* **2007**, 1 p.

[24] Ahlstrom, A. F., Odenbrand, C. U. I., *Appl Catal.* **1990**, v.60, 143-156 p.

ANEXO A



Número: 2301-10 G

CÓPIA

CERTIFICADO DE ENSAIO

Produto: OLEO DIESEL A S500	Código: 658
-----------------------------	-------------

Local de Amostragem: TQ 88676E Data/ hora Amostragem: 09/09/10 06:00 Data/ hora Recebimento: 09/09/10 07:19	Laboratório: REFAP/DC/DP Endereço: Av. Getúlio Vargas, 11001 92420-221 Canoas - RS Telefone: (51)3415-2243 Fax: (51)3415-2248
---	--

Característica	Método	Especificação	Resultado	Unidade
ASPECTO	VIS 000	PASS ⁽¹⁾	PASS	N/A
COR	VIS 000	INAM ⁽²⁾	INAM	N/A
COR ASTM	D 1500	3,0 max	L1,5	N/A
10% RECUPERADOS	D 86	Anotar	205,9	grau C
50% RECUPERADOS	D 86	245,0 a 310,0	270,7	grau C
85% RECUPERADOS	D 86	360,0 max	341,0	grau C
90% RECUPERADOS	D 86	Anotar	357,2	grau C
ENXOFRE TOTAL	D 4294	500 max	452,000	mg/kg
MASSA ESPECIFICA A 20 GC	D 4052	820,0 a 865,0	850,2	kg/m3
VISCOSIDADE CINEMATICA A 40 GC	D 445	2,0 a 5,0	3,256	mm2/s
CORROSIVIDADE AO COBRE 3H 50 GC	D 130	1 max	1A	N/A
PONTO DE ENTUPIMENTO	D 6371	0 max	-16	grau C
CINZAS	D 482	0,010 max	<0,0010	% massa
RCR NOS 10% FINAIS DA DESTILACAO	D 524	0,25 max	0,09	% massa
INDICE DE CETANO CALCULADO	D 4737	45 min	46,0	N/A
LUBRICIDADE A 60 GRAUS CELSIUS	D 6079	520 max	362	u
AGUA E SEDIMENTOS	D 2709	0,05 max	0,000	% volume
PONTO DE FULGOR	D 93	38,0 min	67,5	grau C

Notas:

- Todos os limites especificados sao valores absolutos de acordo com a norma ASTM E 29.

- Atende a Resolução ANP Nº42, de 18 de Dezembro de 2009; Regulamento Técnico ANP Nº 8/2009. Resolução nº 6 do CNPE, de 18 de setembro de 2009.

(1) PASS(PASSA)=Limpido e isento de impurezas.

(2) Usualmente de Incolor a amarelada, podendo apresentar-se ligeiramente alterada para as tonalidades marrom e alaranjada.

Data de Emissão: 09/09/2010 14:12:38 Página: 1 de 1	Original Assinado Por:
Os resultados deste Certificado de Ensaio referem-se à amostra acima especificada. Este certificado só pode ser reproduzido integralmente com a autorização do responsável pelo seu conteúdo.	Responsável: Eng. Processamento Luiz Carlos Hoff CRQ: 5º Região 05301033

ANEXO B



Número: 1406-11 G

CÓPIA

CERTIFICADO DE ENSAIO

Produto: OLEO DIESEL A S50	Código: 65P
----------------------------	-------------

Local de Amostragem: TQ 373507 Data/ hora Amostragem: 20/06/11 11:30 Data/ hora Recebimento: 21/06/11 01:16	Laboratório REFAP/DC/DP Endereço: Av. Getúlio Vargas, 11001 92420-221 Canoas - RS Telefone:(51)3415-2243 Fax: (51)3415-2246
---	--

Característica	Método	Especificação	Resultado	Unidade
ASPECTO	VIS 000	PASS ⁽¹⁾	PASS	N/A
COR	VIS 000	INAM ⁽²⁾	INAM	N/A
COR ASTM	D 1500	3,0 max	L1,0	N/A
10% RECUPERADOS	D 86	Anotar	209,2	grau C
50% RECUPERADOS	D 86	245,0 a 310,0	264,4	grau C
90% RECUPERADOS	D 86	360 max	338,3	grau C
PONTO DE ENTUPIMENTO	D 6371	0 max	-9	grau C
MASSA ESPECIFICA A 20 GC	D 4052	820 a 850	839,4	kg/m3
VISCOSIDADE CINEMATICA A 40 GC	D 445	2,0 a 5,0	2,853	mm2/s
CORROSIVIDADE AO COBRE 3H 50 GC	D 130	1 max	1A	N/A
ESTABILIDADE A OXIDACAO	D 5304	Anotar	1,3	mg/100 mL
INDICE DE NEUTRALIZACAO	D 974	Anotar	0,10	mg KOH/g
CINZAS	D 482	0,010 max	<0,0010	% massa
RCR NOS 10% FINAIS DA DESTILACAO	D 524	0,25 max	0,07	% massa
NUMERO DE CETANO	D 613	46 min	49,6	N/A
AGUA E SEDIMENTOS	D 2709	0,05 max	0,000	% volume
AGUA (KARL FISCHER)	D 6304	Anotar	64	mg/kg
HIDROCARBONETOS POLICICLICOS AROMATICOS	D 6591	Anotar	1,61	% massa
PONTO DE FULGOR	D 93	38,0 min	72,0	grau C
ENXOFRE TOTAL	D 7039	50 max	10,0	mg/kg
LUBRICIDADE A 60 GRAUS CELSIUS	D 6079	520 max	336	u
CONDUTIVIDADE ELETRICA	D 2624	25 min	98	pS/m

Notas:

- Todos os limites especificados sao valores absolutos de acordo com a norma ASTM E 29.
- Atende a Resolução ANP N°42, de 16 de Dezembro de 2009;Regulamento Técnico ANP N° 8/2009. Resolução n° 6 do CNPE, de 16 de setembro de 2009.
- (1) PASS(PASSA)=Limpido e isento de impurezas.
- (2) Usualmente de Incolor a amarelada, podendo apresentar-se ligeiramente alterada para as tonalidades marrom e alaranjada.
- Navio: MT HIGH LIGHT, RGE N° 2481/11.

Data de Emissão: 22/06/2011 09:25:42

Página: 1 de 1

Os resultados deste Certificado de Ensaio referem-se à amostra acima especificada.
Este certificado só pode ser reproduzido integralmente com a autorização do responsável pelo seu conteúdo.

Original Assinado Por:

Responsável:
Eng. Processamento Luiz Carlos Hoff
CRQ: 5ª Região 05301033