



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA MECÂNICA**

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE
METODOLOGIA PARA CAPTURA DE CO₂ E GASES
PRECURSORES DE EFEITO ESTUFA DA EXAUSTÃO DE
MOTORES DE COMBUSTÃO INTERNA POR
ADSORÇÃO**

THELES DE OLIVEIRA COSTA

Belo Horizonte, 21 de dezembro de 2015.

Theles de Oliveira Costa

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE
METODOLOGIA PARA CAPTURA DE CO₂ E GASES
PRECURSORES DE EFEITO ESTUFA DA EXAUSTÃO DE
MOTORES DE COMBUSTÃO INTERNA POR
ADSORÇÃO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Minas Gerais UFMG, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Calor e Fluidos

Orientador: Prof. Dr. Ramòn Molina Valle

Coorientadora: Profa. Dra. Sônia Denise Ferreira Rocha

Universidade Federal de Minas Gerais UFMG

Belo Horizonte - MG

Escola de Engenharia da UFMG

Dezembro de 2015

C837d

Costa, Theles de Oliveira.

Desenvolvimento e caracterização de metodologia para captura de CO₂ e gases precursores de efeito estufa da exaustão de motores de combustão interna por adsorção [manuscrito] / Theles de Oliveira Costa. – 2015.

xxv, 210 f., enc.: il.

Orientador: Ramon Molina Valle.

Coorientadora: Sônia Denise Ferreira Rocha.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Anexos: f. 184-210.

Bibliografia: f. 163-183.

1. Engenharia mecânica - Teses. 2. Automóveis - Motores - Combustão - Teses. 3. Adsorção - Teses. 4. Dióxido de carbono - Teses. 5. Efeito estufa (Atmosfera) - Teses. I. Valle, Ramón Molina. II. Rocha, Sônia Denise Ferreira. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. IV. Título.

CDU: 621(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA MECÂNICA

Av. Antônio Carlos, 6627 - Campus Universitário
31270-901 - Belo Horizonte - MG
Tel.: +55 31 3409.5145
E-mail: cpgmec@demec.ufmg.br

**"DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE METODOLOGIA
PARA CAPTURA DE CO₂ E GASES PRECURSORES DE EFEITO
ESTUFA DA EXAUSTÃO DE MOTORES DE COMBUSTÃO INTERNA
POR ADSORÇÃO"**

THELES DE OLIVEIRA COSTA

Tese submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Minas Gerais, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de "**Doutor em Engenharia Mecânica**", na área de concentração de "**Calor e Fluidos**".

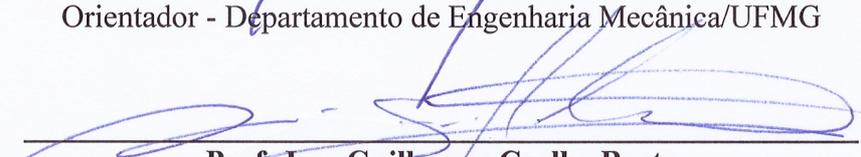
Tese aprovada no dia 21 de dezembro de 2015.

Por:



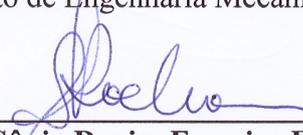
Prof. Ramon Molina Valle

Orientador - Departamento de Engenharia Mecânica/UFMG



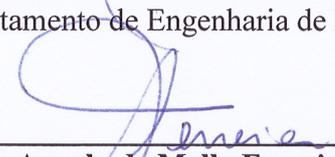
Prof. Jose Guilherme Coelho Baeta

Departamento de Engenharia Mecânica/UFMG

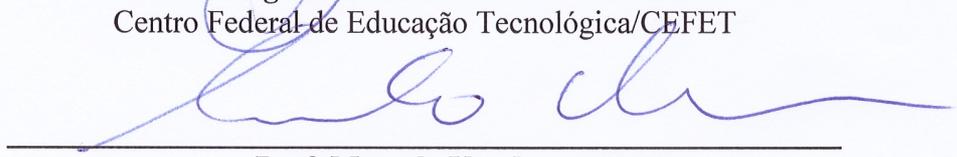


Profa. Sônia Denise Ferreira Rocha

Departamento de Engenharia de Minas/UFMG



Profa. Angela de Mello Ferreira Guimaraes
Centro Federal de Educação Tecnológica/CEFET



Prof. Marcelo Vandresen

Instituto Federal de Santa Catarina, Unidade Florianópolis

Aos meus pais, José e Maria e a Deus

À Fernanda, meus filhos, irmãos e amigos

“Nada é mais assustador do que a ideia de não haver mais tempo para realizar um sonho. Nada assombra mais o presente do que a incerteza do tempo futuro.

Por não termos certeza quanto a qualquer predição sobre o futuro porque durante o interlúdio entre os crônons – quando o movimento se congela e o tempo deixa de existir – a conexão íntima entre causa e efeito é rompida. Assim, as leis da natureza, talvez, possam ser substituídas e superadas pelas leis do acaso.”

Adaptado de Voughn Zidele

AGRADECIMENTOS

Reitero meus agradecimentos a todos aqueles que contribuíram para a realização deste trabalho de pesquisa, em especial, às seguintes pessoas e instituições:

- A FCA Fiat Chrysler Automobiles, pelo apoio instrumental e pela compreensão do espaço e tempo necessários para realização da pesquisa, aos colegas de trabalho que de certa forma vivenciaram a evolução desta pesquisa;

- Ao professor Dr. Ramòn Molina Valle UFMG, pela orientação científica e por depositar créditos nos anseios do desenvolvimento científico deste trabalho;

- A todos os professores que contribuíram com conhecimento para minha formação básica e acadêmica e, em especial, àqueles que acreditaram no meu potencial em desenvolver um conhecimento científico benéfico ao bem estar da vida. O meu obrigado a todos;

- Àquelas pessoas que com uma visão corporativista e com análise unilateral de causas, efeitos e porquês me impulsionaram a conquistar novas oportunidades em outros cenários para realização deste feito. Estes foram importantes para que eu sáísse e continuasse... Obrigado!

- Agradeço à Dra. Cláudia Lima Caldeira e a Técnica Sra. Ilda de S. Batista do INCT - ACQUA Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Recursos Minerais, Água e Biodiversidade do Laboratório de Processamento Aquoso e Caracterização de Sólidos Particulados, DEMET da Universidade Federal de Minas Gerais UFMG, pela realização dos ensaios de caracterização física necessárias neste trabalho. À Dra. Andréia Bicalho Henriques pelos ensaios de Raios-X. Ao Prof. Dr. Túlio Matencio do Laboratório de Físico-química do Departamento de Química do ICEx UFMG, pelo apoio na realização de testes de caracterização térmica e física dos sólidos.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS.....	viii
LISTA DE TABELAS E QUADROS.....	xiv
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	xviii
NOMENCLATURAS.....	xx
SÍMBOLOS GREGOS.....	xxiii
RESUMO.....	xxiv
ABSTRACT.....	xxv
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Objetivos.....	3
1.1.1 Objetivo Geral.....	3
1.1.2 Objetivos Específicos.....	3
1.2 Escopo do Trabalho.....	4
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
2.1 Métodos de Captura de CO_2	6
2.2 Métodos de Adsorção do CO_2	11
2.3 O Fenômeno de Adsorção.....	16
2.3.1 Adsorção Química (Quimissorção).....	20
2.3.2 Adsorção Física (Fisissorção).....	20
2.3.3 Modelos de Adsorção.....	21
2.3.3.1 Isoterma de Langmuir.....	21
2.3.3.2 Isoterma de Freundlich.....	22
2.3.3.3 Modelo BET (Brunauer, Emmett e Teller).....	23
2.4 Adsorção em Coluna de Leito Fixo.....	23
2.5 Tipos de Adsorventes.....	30
2.5.1 Zeólitas.....	30
2.5.1.1 Estrutura das Zeólitas.....	33
2.5.1.2 Zeólitas Naturais: Formação e Ocorrência.....	37
2.5.1.3 Zeólitas Sintéticas.....	38

2.5.1.4	Aplicações das Zeólitas.....	40
2.5.1.4.1	Aplicação na Construção Civil.....	42
2.5.1.4.2	Carga na Indústria de Papel.....	43
2.5.1.5	Reaproveitamento de Adsorventes Zeolíticos.....	43
2.5.2	Carvão Ativado: Produção e Formas Físicas.....	44
2.6	Teoria de Formação de CO_2 em Motores de Combustão Interna.....	45
2.6.1	O Processo de Combustão.....	47
2.6.2	A Combustão Estequiométrica do Iso-octano e Etanol.....	48
2.7	Estado da Arte.....	50
CAPÍTULO 3 – METODOLOGIA.....		54
3.1	Delineamento da Pesquisa.....	54
3.2	Legislação e Medidas de Controle Nacionais e Internacionais.....	56
3.3	Mecanismos para Realização dos Testes Experimentais.....	56
3.3.1	Definição do Veículo Utilizado nos Experimentos.....	56
3.3.2	Descrição do Sistema de Exaustão do Veículo.....	59
3.3.3	Sistema de Aquisição de Dados do Veículo.....	61
3.4	Os Adsorventes Utilizados na Coluna.....	62
3.4.1	Zeólita Natural ZN 2040 (Zeocel Clinoptilolita).....	62
3.4.2	Zeólita Sintética Oxan_X.....	64
3.5	Metodologia para Caracterizar as Zeólitas do Processo de Adsorção.....	66
3.5.1	Caracterização dos Adsorventes.....	66
3.5.1.1	Composição Química dos Adsorventes por Espectrometria de Fluorescência de Raios-X.....	67
3.5.1.2	Análise Estrutural por Difração de Raios-X.....	68
3.5.1.3	Análise Térmica (Termogravimetria).....	68
3.5.1.4	Análise Textural – Estudo das Isotermas de Adsorção/Dessorção de Nitrogênio – Método BET.....	69
3.5.1.5	Peso Específico de Material Poroso.....	70
3.6	Laboratório de Emissões e Instrumentação.....	71
3.6.1	Registro e Processamento dos Dados.....	72
3.6.2	Simulação da Inércia Veicular no Dinamômetro de Chassi.....	73
3.6.3	Sistema para Análise da Composição de Gases.....	73

3.6.4	Sistema de Amostragem de Gases.....	74
3.6.5	Sistema para Medição de Vazão.....	75
3.6.6	Ventilação Frontal do Veículo - Ventilador Axial.....	76
3.6.7	Conjunto para Monitoramento dos Dados.....	76
3.6.8	Instrumentação para Medição da Temperatura dos Gases de Combustão.....	77
3.7	Procedimentos para Determinação das Emissões.....	77
3.7.1	Considerações Iniciais.....	77
3.7.2	Preparação para os Testes.....	78
3.7.2.1	Amaciamento do Motor.....	78
3.7.2.2	Medição da Temperatura dos Gases de Exaustão Veicular.....	80
3.7.2.3	Configurações do Veículo.....	82
3.7.2.3.1	Configuração de Referência.....	84
3.7.2.3.2	Configuração com a Coluna ZN 2040.....	84
3.7.2.3.3	Configuração com a Coluna Oxan_X.....	89
3.8	Metodologia dos Testes de Emissões.....	90
3.8.1	Teste Veicular.....	91
3.8.2	Ensaios.....	94
3.8.2.1	Preparação dos Ensaios de Consumo e Emissões.....	94
3.8.2.2	Execução dos Ensaios de Emissões.....	94
3.9	Procedimento para Cálculo do Consumo Energético (MJ/km).....	96
3.10	Análise de Incertezas.....	98
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES.....		99
4.1	Resultados da Caracterização das Zeólitas.....	99
4.1.1	Composição Química Elementar dos Adsorventes – Espectrometria de Fluorescência de Raios-X.....	99
4.1.2	Resultados da Análise Estrutural – Difração de Raios-X).....	102
4.1.3	Análise Termogravimétrica – TG-DTG-DTA.....	104
4.1.4	Resultados da Análise Textural – Isotermas de Adsorção/Dessorção.....	106
4.1.5	Massa Específica do Material Poroso.....	113

4.1.6	Síntese dos Resultados da Caracterização dos Adsorventes.....	114
4.2	Resultados da Temperatura no Sistema de Exaustão Veicular.....	117
4.3	Resultados das Emissões Veiculares de Referência e Comparação com os Processos de Captura.....	118
4.3.1	Emissões de Gás de Efeito Estufa, CO_2 , em Cada Ensaio de Emissão Veicular.....	118
4.3.2	Resultados das Emissões dos Gases de Efeito Estufa CO_2 e Precursores.....	123
4.3.3	Resultados das Emissões de Monóxido de Carbono (CO).....	129
4.3.4	Resultados das Emissões Conjugadas $CO_2 + CO$	132
4.3.5	Análise Molar das Emissões de Gases de Efeito Estufa CO_2 e Precursores CO	136
4.3.6	Projeção Temporal das Emissões de Gases de Efeito Estufa CO_2 e Precursores CO Pela Frota Veicular em Circulação.....	139
4.3.7	Resultados dos Gases de Emissões Veiculares.....	144
4.4	Discussão dos Resultados das Emissões Veicular.....	150
4.5	Consumo de Combustível do Veículo dos Experimentos.....	153
4.6	Saturação dos Adsorventes.....	155
4.7	Custo Financeiro da Adsorção.....	157
4.8	Coprocessamento e Reaproveitamento dos Adsorventes Saturados.....	158
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES.....		159
CAPÍTULO 6 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....		162
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....		163
APÊNDICE A – ANÁLISE DE INCERTEZAS.....		184
A.1	Cálculo de Incerteza Máxima.....	184
A.2	Incertezas de Leitura.....	185
A.3	Incerteza Máxima dos Gases de Emissões.....	187
APÊNDICE B – RESULTADOS DOS ENSAIOS DE EMISSÕES.....		189

B.1	Resultados do Veículo Configuração 1 – Configuração Referência.....	189
B.2	Resultados do Veículo Configuração 2 – Coluna ZN 2040.....	193
B.3	Resultados do Veículo Configuração 3 – Coluna Oxan_X.....	197
B.4	Resultados Consolidados Agrupados.....	201
APÊNDICE C – DIMENSIONAMENTO DA COLUNA DE LEITO FIXO.....		203
C.1	Fundamentos.....	203
C.2	Adsorção em Coluna de Leito Fixo.....	203
C.3	Dimensionamento da Coluna de Leito Fixo de Fluxo Horizontal.....	206
C.3.1	Dados de Projeto.....	207
C.3.2	Dados Coletados no Ensaio Piloto.....	208
C.3.3	Estimativas.....	208
C.3.4	Projeto de Leito Fixo Horizontal.....	209

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1	- Tecnologias para separação de CO_2	11
FIGURA 2.2	- Classificação IUPAC da forma das isotermas de adsorção.....	19
FIGURA 2.3	- Perfis de concentração de um leito adsorvente – Zona de transferência de massa (ZTM).....	27
FIGURA 2.4	- Balanço de massa global das curvas de ruptura.....	28
FIGURA 2.5	- Estrutura molecular das Zeólitas X, A e Y (a) estrutura das zeólitas X e Y sintéticas; (b) estrutura da zeólita A, sintética; (c) estrutura da sodalita.....	33
FIGURA 2.6	- Estrutura da Zeólita Y.....	34
FIGURA 2.7	- Desenho esquemático da seletividade da zeólita no processo de adsorção de CO_2	36
FIGURA 2.8	- Síntese hidrotérmica de zeólitas.....	39
FIGURA 2.9	- Vista em corte do carvão ativado.....	45
FIGURA 2.10	- Cenário projetado da mudança de temperatura na superfície da Terra.....	52
FIGURA 3.1	- Fluxograma do delineamento da metodologia proposta.....	55
FIGURA 3.2	- Sistema de exaustão veicular completo.....	60
FIGURA 3.3	- Fotografia da zeólita natural ZN 2040 (Clinoptilolita).....	62
FIGURA 3.4	- Fotografia da zeólita sintética Oxan_X.....	65
FIGURA 3.5	- Bancada para determinação do peso específico.....	70
FIGURA 3.6	- Fotografia da vista geral do Laboratório de Emissões.....	71
FIGURA 3.7	- Fotografia do Dinamômetro de chassi marca Schenck EMDY 48.....	72
FIGURA 3.8	- Esquema do dinamômetro de chassi, analisador de gases e amostrador de gases no laboratório de emissões.....	75
FIGURA 3.9	- Esquema do escoamento dos gases de exaustão na linha do escapamento.....	81
FIGURA 3.10	- Pontos de instrumentação dos termopares no sistema de exaustão.....	81

FIGURA 3.11	- Coluna de leito fixo de fluxo horizontal com adsorventes no sistema de exaustão.....	83
FIGURA 3.12	- Abafador de Ruído Posterior na configuração referência.....	84
FIGURA 3.13	- Montagem do abafador de ruído com coluna de leito fixo de fluxo horizontal preenchida com adsorvente natural ZN 2040.....	85
FIGURA 3.14	- Recortes na chapa do invólucro do abafador de ruído.....	85
FIGURA 3.15	- Vista do interior do abafador de ruído, local de fixação dos adsorventes.....	86
FIGURA 3.16	- Controle dos pesos da coluna de leito fixo com adsorvente natural ZN 2040.....	87
FIGURA 3.17	- Pesagem do adsorvente natural ZN 2040.....	87
FIGURA 3.18	- Preenchimento do abafador de ruído com adsorvente natural ZN 2040.....	88
FIGURA 3.19	- Fechamento dos recortes na chapa externa do abafador de ruídos.....	88
FIGURA 3.20	- Montagem do abafador de ruído preparado com adsorvente natural ZN 2040.....	89
FIGURA 3.21	- Preenchimento do abafador de ruído com adsorvente sintético Oxan_X.....	89
FIGURA 3.22	- Ciclo urbano de emissões estabelecido pela NBR 6601.....	92
FIGURA 3.23	- Período de repouso durante o ciclo com motor desligado.....	93
FIGURA 4.1	- Difratoograma de raios-X da amostra zeólita natural ZN 2040 ($\lambda K\alpha Cu = 1,54060 \text{ \AA}$).....	103
FIGURA 4.2	- Difratoograma de raios-X da amostra zeólita sintética Oxan_X ($\lambda K\alpha Cu = 1,54060 \text{ \AA}$).....	104
FIGURA 4.3	- Curvas termogravimétricas TG-DTG-DTA da amostra zeólita natural ZN 2040.....	105
FIGURA 4.4	- Curva termogravimétrica TG-DTG-DTA da amostra zeólita sintética Oxan_X.....	106
FIGURA 4.5	- Isoterma de adsorção e dessorção de N_2 da zeólita natural ZN 2040.....	107

FIGURA 4.6	- Isoterma de adsorção e dessorção de N_2 da zeólita sintética Oxan_X.....	108
FIGURA 4.7	- Curva de volume cumulativo e distribuição de tamanho dos poros pelo método de derivada do volume dessorvido versus tamanho dos poros da zeólita natural ZN 2040.....	109
FIGURA 4.8	- Curva de volume cumulativo e distribuição de tamanho dos poros pelo método de derivada do volume dessorvido versus tamanho dos poros da zeólita sintética Oxan_X.....	110
FIGURA 4.9	- Comparativo entre o volume total de poros com o volume dos microporos das zeólitas: natural ZN 2040 e sintética Oxan_X...	111
FIGURA 4.10	- Áreas superficiais específicas pelo método Multiponto BET das zeólitas: natural ZN 2040 e da sintética Oxan_X.....	111
FIGURA 4.11	- Emissão de CO_2 de cada ensaio de emissão no ciclo urbano com Gasolina 22% AEAC.....	119
FIGURA 4.12	- Emissão de CO_2 de cada ensaio de emissão no ciclo estrada com Gasolina 22% AEAC.....	119
FIGURA 4.13	- Emissão de CO_2 de cada ensaio de emissão no ciclo urbano com Etanol hidratado.....	120
FIGURA 4.14	- Emissão de CO_2 de cada ensaio de emissão no ciclo estrada com Etanol hidratado.....	121
FIGURA 4.15	- Emissão de CO_2 de cada ensaio de emissão em ciclo combinado (55% urbano e 45% estrada) com Gasolina 22% AEAC.....	122
FIGURA 4.16	- Emissão de CO_2 de cada ensaio de emissão em ciclo combinado (55% urbano e 45% estrada) com Etanol.....	123
FIGURA 4.17	- Emissões de dióxido de carbono (CO_2) com Etanol, urbano e estrada do ciclo FTP-75.....	124
FIGURA 4.18	- Emissões de dióxido de carbono (CO_2) com Gasolina 22% AEAC, urbano e estrada do ciclo FTP-75.....	125
FIGURA 4.19	- Emissões de dióxido de carbono (CO_2) em percurso combinado (55% urbano e 45% estrada) ciclo FTP-75, com Etanol e Gasolina 22% AEAC.....	126

FIGURA 4.20	- Emissões de monóxido de carbono (<i>CO</i>) com Etanol combustível, urbano e estrada do ciclo FTP-75.....	130
FIGURA 4.21	- Emissões de monóxido de carbono (<i>CO</i>) com Gasolina 22% AEAC, urbano e estrada do ciclo FTP-75.....	131
FIGURA 4.22	- Emissão total de <i>CO</i> ₂ + <i>CO</i> operando com Etanol combustível	133
FIGURA 4.23	- Emissão total de <i>CO</i> ₂ + <i>CO</i> operando com Gasolina 22% AEAC.....	134
FIGURA 4.24	- Emissão total de <i>CO</i> ₂ + <i>CO</i> em ciclo combinado de percurso (55% urbano e 45% estrada) com Etanol, Gasolina 22% AEAC e abastecimento combinado (55% etanol e 45% gasolina, em volume).....	135
FIGURA 4.25	- Concentração em quantidade de matéria de <i>CO</i> ₂ com veículo abastecido com Etanol, em ciclo urbano, estrada e combinado (55% urbano e 45% estrada).....	136
FIGURA 4.26	- Concentração em quantidade de matéria de <i>CO</i> ₂ com veículo abastecido com Gasolina 22% AEAC, em ciclo urbano, estrada e combinado (55% urbano e 45% estrada).....	137
FIGURA 4.27	- Concentração em quantidade de matéria de <i>CO</i> com veículo abastecido com Etanol, em ciclo urbano, estrada e combinado (55% urbano e 45% estrada).....	138
FIGURA 4.28	- Concentração em quantidade de matéria de <i>CO</i> com veículo abastecido com Gasolina 22% AEAC, em ciclo urbano, estrada e combinado (55% urbano e 45% estrada).....	139
FIGURA 4.29	- Emissões de <i>CO</i> ₂ em um ano por veículos emplacados com motorização 1.4 L a 2.0 L operando com Etanol em ciclo combinado (55% urbano e 45% estrada).....	140
FIGURA 4.30	- Emissões de <i>CO</i> ₂ em um ano por veículos emplacados com motorização 1.4 L a 2.0 L operando com Gasolina 22% AEAC em ciclo combinado (55% urbano e 45% estrada).....	141
FIGURA 4.31	- Emissões de <i>CO</i> acumulados até o ano de 2035 por veículos de motorização 1.4 L a 2.0 L, operando com Etanol em ciclo combinado (55% urbano e 45% estrada) com as diferentes colunas de leito fixo.....	143

FIGURA 4.32	- Emissões de <i>CO</i> acumulados até o ano de 2035 por veículos de motorização 1.4 L a 2.0 L, operando com Gasolina 22% AEAC em ciclo combinado (55% urbano e 45% estrada) com as diferentes colunas de leito fixo.....	144
FIGURA 4.33	- Emissões dos gases poluentes no percurso urbano do ciclo FTP-75, com Etanol hidratado.....	145
FIGURA 4.34	- Emissões de gases poluentes no percurso urbano do ciclo FTP-75, com Gasolina 22% AEAC.....	146
FIGURA 4.35	- Emissões dos gases poluentes no percurso estrada do ciclo FTP-75, com Etanol combustível.....	147
FIGURA 4.36	- Emissões de gases poluentes no percurso estrada do ciclo FTP-75, com Gasolina 22% AEAC.....	148
FIGURA 4.37	- Emissões de gases poluentes em percurso combinado (55% urbano e 45% estrada) ciclo FTP-75, com Etanol.....	149
FIGURA 4.38	- Emissões de gases poluentes em percurso combinado (55% urbano e 45% estrada) ciclo FTP-75, com Gasolina 22% AEAC.....	149
FIGURA 4.39	- Consumo de Etanol combustível, em quilômetro por litro, nos percursos urbanos, estrada e combinado (55% urbano e 45% estrada) do ciclo FTP-75.....	153
FIGURA 4.40	- Consumo de Gasolina 22% AEAC, em quilômetro por litro, nos percursos urbanos, estrada e combinado (55% urbano e 45% estrada) do ciclo FTP-75.....	154
FIGURA 4.41	- Distância percorrida para saturação da zeólita sintética Oxan_X na coluna de leito fixo, quando o veículo está operando com Etanol combustível em percurso combinado (55% urbano e 45% estrada).....	156
FIGURA 4.42	- Distância percorrida para saturação da zeólita sintética Oxan_X na coluna de leito fixo, quando o veículo está operando com Gasolina 22% AEAC em percurso combinado (55% urbano e 45% estrada).....	156
FIGURA C.1	- Esquema da curva de ruptura para um adsorvedor de leito fixo.....	204

FIGURA C.2	- Esquema da coluna de leito fixo de fluxo horizontal veicular.....	207
------------	--	-----

LISTA DE TABELAS E QUADROS

TABELA 2.1	- Valores da capacidade de adsorção de CO_2 e das constantes de equilíbrio, modelo de Langmuir.....	13
TABELA 2.2	- Entalpia de Adsorção para Zeólita 13X.....	14
QUADRO 2.1	- Características da adsorção física e adsorção química.....	17
QUADRO 2.2	- Classificação de poros segundo a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry).....	17
QUADRO 2.3	- Principais zeólitas naturais.....	32
QUADRO 2.4	- Principais propriedades das zeólitas sintéticas 13X e 5A.....	33
QUADRO 2.5	- Classificação das zeólitas quanto aos tamanhos dos poros.....	35
QUADRO 2.6	- Aplicações das zeólitas.....	40
TABELA 2.3	- Características físico-químicas da Gasolina 22% AEAC e do Etanol hidratado.....	46
QUADRO 3.1	- Características gerais do veículo Idea.....	57
QUADRO 3.2	- Características técnicas do motopropulsor do veículo.....	58
QUADRO 3.3	- Características técnicas da transmissão mecânica do veículo.....	59
QUADRO 3.4	- Composição química da zeólita natural ZN 2040 (Clinoptilolita).....	63
QUADRO 3.5	- Propriedades físico-químicas da zeólita natural ZN 2040 (Clinoptilolita).....	64
QUADRO 3.6	- Propriedades físico-químicas da zeólita sintética Oxan_X.....	65
TABELA 3.1	- Parâmetros dos pesos de cada coluna de leito fixo.....	90
QUADRO 3.7	- Características energéticas dos combustíveis.....	96
TABELA 4.1	- Composição química dos adsorventes: zeólita natural ZN 2040 e zeólita sintética Oxan_X por espectrometria de fluorescência de raios-X.....	100
TABELA 4.2	- Propriedades físicas dos adsorventes testados.....	112
TABELA 4.3	- Massas específicas dos sólidos adsorventes por intrusão de água.....	113
TABELA 4.4	- Características químicas, estrutural e física das zeólitas natural ZN 2040 e sintética Oxan_X.....	116

TABELA 4.5	- Temperatura na linha do sistema de escapamento do Idea 1.4 8V Fire.....	117
TABELA 4.6	- Emissões de CO_2 acumulados até o ano de 2035 por veículos de motorização 1.4 L a 2.0 L, operando com Etanol em ciclo combinado (55% urbano e 45% estrada) com as diferentes colunas de leito fixo.....	142
TABELA 4.7	- Emissões de CO_2 acumulados até o ano de 2035 por veículos de motorização 1.4 L a 2.0 L, operando com Gasolina 22% AEAC em ciclo combinado (55% urbano e 45% estrada) com as diferentes colunas de leito fixo.....	142
TABELA B.1	- Resultados e incertezas das emissões em g/km dos ensaios do veículo na configuração referência, realizado com Etanol hidratado.....	190
TABELA B.2	- Resultados e incertezas das emissões em g/km dos ensaios do veículo na configuração referência, realizado com Gasolina 22% AEAC.....	191
TABELA B.3	- Resultados combinados (55% urbano + 45% estrada) das emissões em g/km dos ensaios do veículo na configuração referência, realizado com Gasolina 22% AEAC e Etanol.....	191
TABELA B.4	- Resultados e incertezas dos consumos combustível dos ensaios do veículo na configuração referência, realizado com Etanol hidratado.....	192
TABELA B.5	- Resultados e incertezas dos consumos combustível dos ensaios do veículo na configuração referência, realizado com Gasolina 22% AEAC.....	193
TABELA B.6	- Resultados e incertezas das emissões em g/km dos ensaios do veículo na configuração 2 – Coluna ZN 2040, realizado com Etanol hidratado.....	194
TABELA B.7	- Resultados e incertezas das emissões em g/km dos ensaios do veículo na configuração 2 – Coluna ZN 2040, realizado com Gasolina 22% AEAC.....	195

TABELA B.8	- Resultados combinados (55% urbano e 45% estrada) das emissões em g/km dos ensaios do veículo na configuração 2 – Coluna ZN 2040, realizado com Gasolina 22% AEAC e Etanol.....	195
TABELA B.9	- Resultados e incertezas dos consumos combustível dos ensaios do veículo na configuração 2 – Coluna ZN 2040, realizado com Etanol hidratado.....	196
TABELA B.10	- Resultados e incertezas dos consumos combustível dos ensaios do veículo na configuração 2 – Coluna ZN 2040, realizado com Gasolina 22% AEAC.....	197
TABELA B.11	- Resultados e incertezas das emissões em g/km dos ensaios do veículo na configuração 3 – Coluna Oxan_X, realizado com Etanol hidratado.....	198
TABELA B.12	- Resultados e incertezas das emissões em g/km dos ensaios do veículo na configuração 3 – Coluna Oxan_X, realizado com Gasolina 22% AEAC.....	198
TABELA B.13	- Resultados combinados (55% urbano e 45% estrada) das emissões em g/km dos ensaios do veículo na configuração 3 – Coluna Oxan_X, realizado com Gasolina 22% AEAC e Etanol.....	199
TABELA B.14	- Resultados e incertezas dos consumos combustível dos ensaios do veículo na configuração 3 – Coluna Oxan_X, realizado com Etanol hidratado.....	200
TABELA B.15	- Resultados e incertezas dos consumos combustível dos ensaios do veículo na configuração 3 – Coluna Oxan_X, realizado com Gasolina 22% AEAC.....	200
TABELA B.16	- Agrupamento dos resultados das emissões em g/km dos ensaios do veículo nas diferentes configurações, realizado Etanol hidratado.....	201
TABELA B.17	- Agrupamento dos Resultados das Emissões em g/km dos ensaios do veículo nas diferentes configurações, realizado Gasolina 22% AEAC.....	201

TABELA B.18	- Agrupamento dos resultados combinados (55% urbano e 45% estrada) das emissões em g/km dos ensaios do veículo, realizado com Gasolina 22% AEAC e Etanol.....	202
TABELA B.19	- Agrupamento dos resultados dos consumos combustível dos ensaios do veículo, realizado com Etanol hidratado.....	202
TABELA B.20	- Agrupamento dos resultados dos consumos combustível dos ensaios do veículo, realizado com Gasolina 22% AEAC.....	202

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Å	Angstrom
AEAC	Álcool Etílico Anidro Combustível
AEHC	Álcool Etílico Hidratado Combustível
<i>Al</i>	Elemento Químico Alumínio
atm	Pressão Atmosférica
BET	Brunauer – Emmett – Teller
<i>Ca</i>	Elemento Químico Cálcio
$C_nH_mO_r$	Fórmula molecular geral da gasolina com X% de AEAC
CO_2	Dióxido de Carbono
CO	Monóxido de Carbono
CCS	Carbon Capture and Storage
CFO	Critical Flow Orifice
CVS	Amostrador de Volume Constante (Constant Volume Sampler)
DEA	Desetil-atrazina
DFT	Teoria Funcional de Densidade (sigla inglês Density Functional Theory)
DRX	Difração de Raios-X
DTA	Análise Térmica Diferencial
DTP	Distribuição de Tamanho de Poros
E00	Gasolina com 0% de Álcool Etílico Anidro Combustível
E22	Gasolina com 22% de Álcool Etílico Anidro Combustível
E100	Álcool Etílico Hidratado Combustível 100% em volume
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
EDX	Energy Dispersive XRF (Energia Dispersiva XRF)
<i>Fe</i>	Elemento Químico Ferro
FTIR	Fourier transform infrared spectroscopy
GEE	Gases de Efeito Estufa
GHGs	Greenhouse Gases
GNV	Gás Natural Veicular
Gt	Giga tonelada

HC	Hidrocarbonetos
INPM	Instituto Nacional de Pesos e Medidas
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
K	Elemento Químico Potássio
L	Unidade de medida litro
LDF	Linear drive force
LFE	Elemento de Fluxo Laminar (Laminar Flow Element)
MEA	Monoetanolamina
Mg	Megagrama
N_2	Fórmula molecular do gás nitrogênio
NMHC	Hidrocarbonetos não metano
NO_x	Óxidos de Nitrogênio ($NO + NO_2$)
O_2	Fórmula molecular do gás oxigênio
ppm	Parte por milhão
PSA	Pressure Swing Adsorption
Si	Elemento Químico Silício
SRES	Special Report on Emissions Scenarios
TEA	Trietanolamina
TGA	Termogravimetria
THC	Hidrocarbonetos totais
TSA	Temperature Swing Adsorption
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy
XRF	X-ray Fluorescence (Fluorescência de Raios-X)
WUDS	Weight Upstream Differencing Scheme
ZLC	Coluna de comprimento zero
ZTM	Zona de Transferência de Massa

NOMENCLATURAS

a, b, c	Número de mols dos produtos da combustão (mol)
A	Área da seção transversal da coluna de leito fixo (L^2)
C	Concentração do soluto no banho ($M.L^{-3}$)
C	Concentração de adsorbato na fase fluida (mg/ml)
C_e	Concentração de adsorbato no equilíbrio ($mg L^{-1}$)
C_E	Concentração do adsorbato na fase líquida externa a partícula no banho ($M.L^{-3}$)
CE	Consumo Energético (MJ/km)
C_0 e C_i	Concentração inicial do soluto no banho ($M.L^3$)
C_f	Concentração final do soluto no banho ($M.L^3$)
D_i	Coefficiente de difusão do fluido
D_s	Coefficiente de difusão do sólido
D_p	Difusividade nos poros (m^2/s)
D_m	Difusividade molecular (m^2/s)
D_K	Difusividade de Knudsen (m^2/s)
dv/dt	Aceleração (m/s^2)
F_0	Força de tração independente da velocidade (N)
F_1	Coefficiente para a fração
F_2	Força de tração (N)
F_t	Força de tração (N)
F_{tg}	Força de tração para vencer o gradiente da estrada (N)
g	Aceleração da Gravidade ($9,81 m/s^2$)
H_2O	Fórmula molecular da água
I_{bd}	Inércia básica do dinamômetro de chassi (kg)
I_W^*	Inércia a ser simulada seletivamente (kg)
K_L	Constante de Langmuir ($L mg^{-1}$)
k_d	Constante de dessorção (adimensional)
K_F	Constante de Freundlich ($mg^{1-(1/n)} L^{1/n} g^{-1}$)
k_a	Constante de adsorção (adimensional)
$k_{95\%}$	Fator de abrangência para nível de confiança de 95%

K_s	Coefficiente de transferência de massa global
L	Comprimento do leito (L)
L_c	Comprimento do leito (m)
m	Número de átomos de hidrogênio (adimensional)
$M_{A,acu}$	Taxa de massa acumulada
$\dot{M}_{A,F \rightarrow S}$	Taxa de massa do componente transferida do fluido para sólido
$\dot{M}_{A,ent}$	Taxa de massa entrando
n	Número de átomos de carbono (adimensional)
n	Inverso da inclinação da isoterma de Freundlich (adimensional)
n_d	Expoente da variável ($1 < n_d < 3$)
P	Pressão (MPa)
PC	Poder Calorífico (MJ/kg)
Pe	Número de Peclet, $v \cdot L/D_{ax}$
P_w	Peso de referência do veículo (kg)
Q	Vazão volumétrica ($L^3 \cdot T^{-1}$)
\dot{Q}	Taxa de fluxo volumétrico (ml/min)
q e q_0	Concentração do soluto no adsorvente ($M \cdot M^{-1}$)
q_e	Quantidade adsorvida no equilíbrio ($mg \ g^{-1}$)
q_E	Concentração de equilíbrio do adsorbato no adsorvente ($M \cdot M^{-1}$)
$q_{máx}$	Quantidade máxima adsorvida ($mg \ g^{-1}$)
q_A^*	Concentração de equilíbrio na fase sólida (mol/kg_{pellet})
r	Fator de forma ($mg \ L^{-1}$)
r	Número de átomos de oxigênio (adimensional)
%R	Eficiência de remoção do adsorbato
Re	Número de Reynolds, $\rho \cdot v \cdot L/\mu$
S	Capacidade do leito ($M \cdot M^{-1}$)
S_{∞}	Capacidade máxima do leito ($M \cdot M^{-1}$)
t	Tempo (t)
t	Tempo (s)
t_b	Tempo de ruptura (T)
t_f	Tempo de formação inicial frente adsorção
t_r	Tempo de ruptura
t_s	Tempo estequiométrico (T)

t_{total}	Tempo total (min)
U	Capacidade não usada do leito ($M.M^{-1}$)
U_0	Velocidade superficial (cm min^{-1})
r_p	Raio da partícula adsorvente (cm)
r_{ads}	Taxa de adsorção ($\text{mg L}^{-1} \text{min}^{-1}$)
V	Volume total do volume de controle (L^3)
V_b	Volume do leito adsorvedor (L^3)
\bar{V}	Volume estequiométrico (L^3)
V_{ef}	Volume de efluente (ml)
V_L	Volume de espaços vazios da coluna
V_{VC}	Volume total do volume de controle
V_s	Volume da fase sólida no interior do volume de controle
\bar{Y}_A	Concentração média do componente A na fase adsorvida ($\text{mol/kg}_{\text{pellet}}$)
z	Profundidade do leito
W_s	Velocidade média da frente ($L.T^{-1}$)
w_1, w_2, w_n	Incertezas das variáveis independentes (adimensional)

SÍMBOLOS GREGOS

ρ	Peso específico (N/m ³)
ρ_{E22}	Densidade da Gasolina (kg/L)
ρ_{E100}	Densidade do Etanol (kg/L)
ρ_{fuel}	Densidade do combustível (kg/L)
\emptyset	Relação ar – combustível (adimensional)
Θ	Razão q/q_0 (adimensional)
ε_p	Porosidade da partícula (adimensional)
ε e ε_b	Porosidade do leito (adimensional)
θ	Tempo adimensional, (t/τ)
τ	Tempo espacial (min.)
τ_p	Tortuosidade do material (adimensional)
ν	Coefficiente para a fração não linear (m/s)

RESUMO

Proveniente em grande parte da queima de combustíveis fósseis, o dióxido de carbono, CO_2 , e os gases precursores de efeito estufa, que se formam no processo de combustão, devem ser reduzidos substancialmente nos próximos anos. A alternativa seria a captura desses gases por aluminossilicatos para serem armazenados ou coprocessados em outros setores produtivos. Este trabalho propõe um método para remoção de CO_2 e de gases precursores de efeito estufa por adsorção, através da captura e separação desses gases dos demais gases de exaustão nos motores automotivos de combustão interna do ciclo Otto com tecnologia “*flex fuel*”. Os adsorventes utilizados, zeólita natural ZN 2040 e zeólita sintética Oxan_X, foram caracterizados por um conjunto de técnicas específicas: Espectrometria de Fluorescência de Raios-X, Difração de Raios-X, Análise Termogravimétrica – TG–DTG–DTA, Isotermas de Adsorção/Dessorção e Picnometria por intrusão de água. Os ensaios de emissões e o consumo veicular foram realizados em Laboratório de Emissões equipado com dinamômetro de chassi, analisadores de gases e um aparato experimental para realização dos testes em ambiente controlado, conforme ciclo urbano de condução FTP-75. Os adsorventes foram dispostos em uma coluna de leito fixo de fluxo horizontal, instalada no abafador de ruído posterior do sistema de exaustão do veículo, onde há um escoamento gasoso com temperaturas médias entre 198 e 231 °C. A zeólita sintética Oxan_X com melhor desempenho, apresenta características singulares como: moderada relação entre os elementos químicos Si/Al (1,6:1), alta relação Si/Fe (22,5:1) e Si/Ca (27,5:1), um caráter básico com poros ácidos-básicos conjugados. Além de apresentar uma estrutura cristalina semelhante a Faujasita tem isoterma do Tipo I, com presença elevada de microporos alta área superficial (506,6m²/g), volume total de poros de 0,3102 cm³/g e, diâmetro médio de 23,6 Å. A zeólita sintética possui maior sensibilidade à perda de água de hidratação. Já a zeólita ZN2040 com estrutura cristalina da Clinoptilolita tem relação alta entre Si/Al (6:1) e moderada dos demais metais Si/Fe e Si/Ca , em torno de 10,5:1. Com caráter ácido e baixa área superficial (59,5 m²/g), tem isotermas Tipo IV com grande presença de mesoporos com diâmetro médio de 48 Å. Dois quilogramas da zeólita sintética Oxan_X, na coluna de leito fixo veicular, apresentou resultados positivos de redução das emissões de CO_2 e dos gases precursores, principalmente, o CO , tanto para queima de Gasolina 22% AEAC quanto de Etanol combustível. Foram obtidas reduções, em média, de 2,20% de CO_2 e 17,00% para os gases precursores, além de contribuir na redução dos demais poluentes veiculares. Em médio prazo (projeção de 20 anos), o uso da coluna de leito fixo veicular pode reduzir, aproximadamente, 764.000 t de CO_2 e 23.300 t de CO quando o veículo está operando com Gasolina 22% AEAC, e 1.168.000 t de CO_2 e 18.000 t de CO quando o veículo está com Etanol, considerando veículos de motorização 1.4 L a 2.0 L da frota Brasileira. Independente dos níveis de redução obtidos com a metodologia de captura, esta pesquisa inédita abre caminho para um aperfeiçoamento da metodologia envolvendo novos materiais e também novas técnicas para mitigação de gases de efeito estufa, precursores e gases poluentes emitidos por veículos automotores. A eficiência da zeólita Oxan_X na adsorção de gases de emissões pode auxiliar na construção de catalisadores eficientes de baixo custo com menor quantidade de metais nobres agregados.

PALAVRAS CHAVE: Motor de Combustão. Emissões. Adsorção. Zeólitas. Dióxido de Carbono. Efeito Estufa.

ABSTRACT

Arising largely from the burning of fossil fuels, carbon dioxide, CO_2 , and the greenhouse gases precursors, which are forming in the combustion process, must be reduced substantially in the next years. The alternative would be the capture of these gases by aluminum-silicates whether or co process to be stored in other productive sectors. This paper proposes a method for removal of CO_2 and greenhouse gases precursors by adsorption, by capturing and separation of these gases from other automotive engine exhaust of Otto cycle internal combustion with "flex fuel" technology. The adsorbents used, natural zeolite ZN2040 and synthetic zeolite Oxan_X, were characterizing by a set of specific techniques: Fluorescence Spectrometry of X-rays, X-rays Diffraction, Thermogravimetric Analysis – TG–DTG–DTA, Adsorption/Desorption Isotherms and Measurement by Pycnometer for water intrusion. For emissions, tests and vehicle consumption were performing in the laboratory equipped with emission chassis dynamometer, gas analyzers and an experimental apparatus for carrying out the tests in a controlled environment, as urban driving cycle FTP 75. The adsorbents have been dispose in a fixed-bed column of horizontal flow, noise damper installed in the rear of the exhaust system of the vehicle, where there is a gaseous flow with average temperatures between 198 and 231 °C. The synthetic zeolite Oxan_X with better performance, unique features like moderate relationship between chemical elements Si/Al (1,6:1), high ratio Si/Fe (22,5:1) and Si/Ca (27,5:1), and a basic character with pores-basic acids conjugated. In addition to presenting a, crystalline structure similar to Faujasite has type I isotherm, with high presence of micro pores high surface area (506,6m²/g), total volume of pores of 0,3102 cm³/g and an average diameter of 23,6 Å. The synthetic zeolite has greater sensitivity to loss of water of hydration. Already ZN2040 with crystal structure of zeolite Clinoptilolite has high relationship between Si/Al (6:1) and moderate other metals Si/Fe and Si/Ca , around 10,5:1. With acid and low surface area (59,5 m²/g), has type IV isotherms with large presence of mesoporous with average diameter of 48 Å. Two kilograms of the synthetic Oxan_X zeolite fixed bed column, showed positive results in reducing CO_2 emissions and precursor gases, especially CO , both for burning Gas 22% AEAFF as fuel ethanol. Reductions were obtaining on average 2,20% of CO_2 and 17,00% to the precursor gases, besides contributing in reducing the other vehicular pollutants. In the medium term (20-year projection), the use of fixed bed column serve can reduce, approximately, 764.000 t of CO_2 and 23.300 t of CO when the vehicle is operating with Gas 22% AEAFF, and 1.168.000 t of CO_2 and 18.000 t of CO when the vehicle is on ethanol, considering motor vehicles 1.4 L to 2.0 L of the Brazilian fleet. Regardless of the reduction levels obtained with the method of capture, this unprecedented research paves the way for an improvement of the methodology involving new materials and new techniques for greenhouse gas mitigation, precursors and gaseous pollutants emitted by motor vehicles. The efficiency of Oxan_X zeolite adsorption of gaseous emissions can assist in building low-cost efficient catalysts with fewer precious metals aggregates.

KEY WORDS: Combustion Engines. Emissions. Adsorption. Zeolites. Carbon Dioxide. Greenhouse

1 INTRODUÇÃO

As mudanças climáticas previstas para o século XXI e os subsequentes não apresentam perspectivas animadoras. De acordo com as projeções feitas pelo *Intergovernmental Panel on Climate Change* (IPCC), um grupo financiado pelo *United Nations Environmental Plan*, se nenhuma medida adicional for tomada para reduzir as emissões de CO_2 e de outros gases de efeito estufa, próximo ao ano 2035 a temperatura média do ar, na atmosfera, será 1 °C mais alta do que em 1990. Já no ano de 2100 ela aumentará mais de 2 °C (IPCC, 2014).

Inúmeras são as argumentações técnicas e científicas construídas por meio de experimentos e recursos metodológicos empíricos, que ilustram as atuais e modernas formas de reduzir as emissões de gases de efeito estufa, através de propostas de captura, por adsorção, de dióxido de carbono (CO_2) e gases precursores dos gases de emissões em fluxos gasosos lançados na atmosfera pela ação antropogênica, principalmente, pela queima de combustíveis fósseis.

A adsorção é um fenômeno de concentração na superfície, com interação entre solutos (adsorbato) e um sólido (adsorvente), resultante de forças atrativas não compensadas na superfície. Conforme as forças envolvidas, podem-se distinguir dois tipos de adsorção (Figueiredo e Ribeiro, 1987): A adsorção física que é um processo semelhante à condensação, envolvendo forças não específicas: forças de Van der Waals e não há interação química das moléculas adsorvidas, sendo o valor do calor de adsorção pequeno (da mesma ordem de grandeza do calor de condensação, menor que 41,84 kJ/mol) e a adsorção química que envolve a formação de ligações químicas, a energia de adsorção é da ordem de grandeza dos calores de reação.

Existem numerosas técnicas que podem ser usadas na separação de CO_2 das correntes de gases combustíveis, sendo que a adsorção é a operação comercial mais usada. Os processos cíclicos de adsorção mais comuns são: o *Pressure Swing Adsorption* (PSA), *Vacuum Swing Adsorption* (VSA) e *Temperature Swing Adsorption* (TSA) (Yong *et al.*,

2001a). Outras técnicas existentes na literatura são também importantes: a separação criogênica e a separação por membrana (MADIA *et al.*, 1999).

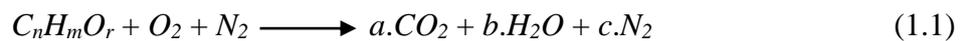
Não está claro como o dióxido de carbono e gases precursores de efeito estufa poderiam ser retirados dos gases de exaustão dos automóveis e de outras fontes menos centralizadas, mas importantes coletivamente; talvez esse objetivo pudesse ser alcançado indiretamente pelo uso de hidrogênio ou eletricidade como fonte de energia, os quais poderiam ser produzidos a partir de combustíveis carbônicos em uma central na qual o CO_2 e os gases precursores pudessem ser coletados de modo eficiente ou, como sugere este trabalho o sequestro por adsorção de parte desses gases produzidos pelos automóveis diretamente no duto de exaustão.

As emissões de dióxido de carbono (CO_2) e de gases precursores do efeito estufa pelos veículos automotores são exaustivamente estudadas no âmbito de melhoramento do consumo veicular e, não se tem estudos na literatura sobre a captura desses gases em sistemas de exaustão veiculares. A literatura dedicada a este tema é bem desenvolvida para emprego em usinas termelétricas, petrolíferas, tratamentos de fluídos e em outros setores industriais. O desenvolvimento deste sistema para veículos automotores é fundamental para reduzir os níveis de sua emissão em função de parâmetros geométricos e de funcionamento do motor, permitindo os ajustes corretos do seu sistema de gerenciamento. Assim, consegue-se definir a melhor região de trabalho do motor para o menor nível de emissões de CO_2 e dos gases precursores, ao mesmo tempo atentando para evitar perda de desempenho. O desenvolvimento e aplicação de sistemas de captura de CO_2 e dos gases precursores nos veículos automotores, além de contribuir para diminuição da emissão de gases de efeito estufa possibilitam a obtenção de cotas de créditos de carbono devido à redução na emissão desse gás na atmosfera.

Os motores térmicos são máquinas cuja finalidade é transformar a energia calorífica em energia mecânica diretamente utilizável. Nos motores térmicos ou motores de combustão interna de ignição por centelha do ciclo Otto, utilizados nos veículos automotores, a energia química contida no combustível é transformada em calor, produzindo trabalho através do processo de combustão. A quantidade de ar utilizado na combustão é fator primordial na concentração dos gases regulados na exaustão dos motores, pois variando a quantidade de ar na mistura ar/combustível poderá ocorrer

combustão incompleta com grande concentração de emissões na exaustão, por outro lado a queima completa deste combustível irá efetivamente produzir quantidades singulares de dióxido de carbono (CO_2).

Para uma relação ar/combustível estequiométrica ($\Phi = 1$), a reação de combustão deveria teoricamente produzir somente dióxido de carbono (CO_2), água (H_2O) e nitrogênio molecular (N_2), conforme a EQ. (1.1).



Esta equação mostra a quantidade máxima de CO_2 produzida na queima de combustível por motor de combustão interna do ciclo Otto quando ocorre uma queima completa do combustível injetado na câmara de combustão (HEYWOOD, 1988).

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo Geral

Desenvolver uma metodologia e um protótipo otimizado para mitigação das emissões de CO_2 e gases precursores de efeito estufa através da captura, por adsorção, em coluna de leito fixo instalada na exaustão de veículos automotores do ciclo Otto com tecnologia *Flex Fuel*.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Desenvolver e propor um sistema inédito e inovador para redução da emissão de gases de efeito estufa emitidos pelos motores de combustão interna utilizados nos veículos automotores através da captura seletiva de CO_2 e gases precursores em coluna de leito fixo de fluxo horizontal;
- Avaliar a eficiência de sólidos adsorventes comerciais na adsorção seletiva de CO_2 e gases precursores de efeito estufa dos gases de exaustão nos veículos automotores que operam com Gasolina 22% AEAC e Etanol hidratado;

- Avaliar as emissões veiculares com a aplicação de processo de captura por adsorção do CO_2 e gases precursores;
- Conhecer e comparar as características físicas e químicas dos diferentes adsorventes aplicados neste trabalho, através de ensaios de análise química por espectrometria de fluorescência de raios-X, análise de estrutura cristalina de sólidas por difração de raios-X, área superficial, tamanho de poros, volume de poros, análises termogravimétricas e pesos específicos;
- Escolher o sólido adsorvente mais eficiente para a condição desejada e desenvolvimento de um protótipo otimizado para adsorção de CO_2 e gases precursores de efeito estufa nos veículos automotores do ciclo Otto;
- Produzir material técnico e científico de interesse acadêmico para a aplicação na indústria automotiva global, indústrias de motores a combustão, incluindo órgãos fiscalizadores CONAMA/IBAMA, Política Nacional de Meio Ambiente e Ministério de Minas e Energia.

1.2 Escopo do Trabalho

O Capítulo 2 apresenta a revisão bibliográfica com argumentações evidentes em bons editoriais, artigos científicos e de opinião e, outros textos como teses e dissertações – textos em que há sempre um substrato silogístico com base na investigação científica no qual são construídos.

No Capítulo 3 é mostrado os procedimentos para caracterização dos diferentes adsorventes utilizados neste trabalho, e apresentado os métodos experimentais para determinar as emissões veiculares do veículo montado com as diferentes colunas de leito fixo de fluxo horizontal.

Os resultados obtidos da caracterização dos adsorventes e os resultados dos ensaios de emissões com verificação das tendências observadas dos diferentes adsorventes estão sumarizados no Capítulo 4.

As conclusões obtidas para mitigação de CO_2 e precursores de efeito estufa dos gases de emissões veiculares, utilizando técnica de captura por adsorção em coluna de leito fixo de fluxo horizontal com emprego de diferentes tipos de zeólitas, são apresentadas no Capítulo 5, complementadas por sugestões para trabalhos futuros.

As referências bibliográficas utilizadas para dar embasamento científico no trabalho de pesquisa são apresentadas de forma ordenada na seção das referências.

No Apêndice A está apresentada a metodologia para determinação das incertezas de medições obtidas nos resultados experimentais.

No Apêndice B são mostradas de forma detalhada os resultados de cada teste dos ensaios das emissões veiculares com os respectivos tratamentos das incertezas máximas totais.

No Apêndice C é apresentado uma metodologia para dimensionamento de coluna de leito fixo de fluxo horizontal.

As unidades de medida litro serão representadas, excepcionalmente, pela letra maiúscula, L. Esta unidade e o símbolo l foram adotados pelo Comitê Internacional em 1879 (Procès-verbaux — CIPM, 1879, p. 41); o outro símbolo L foi adotado pela 16^a CGPM (1979, Resolução 6; CR 101 e Metrologia, 1980, 16, 56-57) a fim de se evitar a confusão entre a letra l e o algarismo 1. A definição atual do litro encontra-se na Resolução 6 da 12^a CGPM (1964; CR, 93). (INMETRO, 2003).

Uma fundamentação teórica que fortalece o embasamento experimental desenvolvido neste trabalho de pesquisa, através de trabalhos e publicações científicas sobre a mitigação de gases de efeito estufa e gases precursores, é apresentado no próximo capítulo.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Métodos de Captura de CO_2

As diferentes tecnologias de Captura e Armazenagem de Carbono (CCS - *Carbon Capture and Storage*), tem o potencial de reduzir as emissões de CO_2 , incluindo o estabelecimento de infraestrutura e tecnologia para a captura, transporte e armazenamento de CO_2 nos locais onde ele pode seguramente ser isolado do ambiente. Por razões práticas e econômicas, a captura e sequestro de carbono (CCS) deve ser integrada nos processos que são grandes fontes de CO_2 , principalmente, em plantas de geração de eletricidade a partir de combustíveis fósseis, petroquímicas, siderúrgicas e de produção de alumínio. Tecnologias CCS aplicáveis aos processos citados podem ser divididas em três grupos com base na sua localização física em relação ao processo de combustão: captura em pré-combustão (fase que precede a inflamação do combustível), processos de pós-combustão (fase imediata após a inflamação do combustível) e oxicomustão (processo de substituição do ar utilizado na combustão por oxigênio puro) (LÓPEZ, 2010).

Bill Fyfe *apud* Baird (2002), um geoquímico da *University of Western Ontario* no Canadá, sugeriu que o CO_2 efluente em usinas geradoras de eletricidade poderia ser bombeado para as profundezas do subsolo em regiões onde existem fissuras ou poros em rochas comuns, como os aluminossilicatos de cálcio, que então reagiriam com o gás em processos catalisados por micro-organismos para produzir carbonato de cálcio e, deste modo, armazenar o CO_2 . Ele descobriu que minerais carbonados estão presentes em cavernas profundas no Havaí e em outros locais, o que torna o processo bastante viável, considerando que as reações ocorrem suficientemente rápido. Recentemente, a Noruega começou a bombear CO_2 gasoso concentrado em rochas areníticas localizadas um quilômetro abaixo do Mar do Norte; os poros da rocha ficaram vazios pela extração de gás natural deste local no passado. O gás poderia reagir com a rocha e, assim, permanecer imobilizado.

Sugestão feita por cientistas da Universidade de Stuttgart, na Alemanha, para evitar a imediata liberação de dióxido de carbono na atmosfera envolve a criação de esferas sólidas de dióxido de carbono sólido gigante ou "gelo seco" e seu isolamento e armazenamento abaixo de 194 K (ponto de sublimação do CO_2 sólido) na atmosfera terrestre ao nível do mar. Se fosse usada como isolante lã de vidro com espessura suficiente espessa, a liberação de dióxido de carbono das esferas de 400 metros de diâmetro não ocorreria por vários séculos (BAIRD, 2002).

Dantas *et al.* (2010), utilizando tecnologias de captura de dióxido de carbono, estudaram reduções desses gases na exaustão pós-combustão. Relataram dados experimentais para a adsorção de dióxido de carbono CO_2 e de nitrogênio (N_2), em leito fixo de carvão ativado. As curvas de adsorção foram obtidas a diferentes temperaturas (301-306 K, 323 K, 373 K e 423 K), utilizando misturas CO_2/N_2 . Medições de XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*) e FTIR (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) foram utilizadas para identificar alterações químicas na superfície do adsorvente após a adsorção do CO_2 . Utilizou um modelo de aproximação baseado em LDF (*Linear Drive Force*) para a transferência de massa, assim, reproduzir as curvas de adsorção.

Um modelo dinâmico global do processo de sequestro de carbono na recuperação avançada de óleo de um reservatório maduro para quantificar a contribuição real do gás armazenado foi apresentado por Ravagnani e Suslick (2008). Formações geológicas que podem ser usadas para o armazenamento de CO_2 incluem: aquíferos salinos profundos, reservatórios de óleo e esgotado, e camadas de carvão. Nestas formações, o CO_2 é armazenado por diferentes mecanismos de retenção; o mecanismo depende da natureza da rocha. A técnica de injeção de CO_2 para recuperação avançada de óleo é uma prática comum na indústria do petróleo e pode ser usada na captura de carbono. Nos reservatórios submetidos às operações de recuperação, armazenar uma parte do gás injetado é a consequência direta da utilização de CO_2 quando o gás produzido com o óleo é capturado e re injetado no reservatório.

Ferrufino (2008) desenvolveu um modelo para cálculos de armazenamento de CO_2 atmosférico que une todos os elementos do ciclo de carbono, com foco em quatro zonas térmicas (Boreal, Temperada, Tropical e Polar). Os resultados mostram que, até no ano de 2100, as concentrações de CO_2 poderá chegar quatro vezes mais do que antes do

período pré-industrial. A zona temperada emite atualmente cerca da metade do dióxido de carbono na atmosfera; para o ano de 2100, esta será quinze vezes mais do que nos trópicos. A China será responsável por uma proporção de 24:11 em comparação com os Estados Unidos. A estabilização das concentrações de CO_2 na atmosfera será obtida quando as emissões de dióxido de carbono, a partir de fontes antropogênicas, forem reduzidas em mais de trinta e quatro por cento para o ano de 2100.

Strangeland (2007) afirma que a captura e estocagem do dióxido de carbono (CCS) é a tecnologia que tem o maior potencial para reduzir as emissões de CO_2 em larga escala nos próximos 20 anos. O crescimento econômico neste período não irá permitir abandonar os combustíveis fósseis, mas ele insiste em adotar três pilares: aumento da eficiência energética dos processos de fabricação, aumentar a participação das energias renováveis na matriz energética e promover a aplicação generalizada da CCS (*Carbon Capture and Storage*). Esta declaração está incluída no *World Energy Outlook - 2008* da IEA [IEA, 2008].

Maia (2007) examina a análise técnica e econômica do processo de separação e sequestro de dióxido de carbono (CO_2) em uma plataforma marítima de petróleo. Considera a separação e a captura de CO_2 , tanto de gás natural produzido, como dos gases de queima de uma turbina a gás. Os resultados mostraram uma redução de CO_2 para atmosfera equivalente a 55%, o que significa evitar, cerca de, 241×10^3 t/ano para uma única proposta de planta piloto do programa. Os benefícios esperados do uso desta nova tecnologia são: redução do consumo interno e das perdas de gás natural, evitar a emissão de CO_2 e hidrocarbonetos para a atmosfera, além de aumentar a prática de armazenamento de gás e CO_2 em reservatórios geológicos de petróleo depletados.

As emissões brasileiras a partir do consumo de combustíveis fósseis, como petróleo, gás natural e carvão, em 2010, foram em torno de 399,302 milhões de toneladas de CO_2 , segundo documento “Estimativas anuais de emissões de gases de efeito estufa no Brasil” do Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação (MCTI, 2006). A Política Nacional sobre Mudança do Clima (PNMC), por meio da Lei 12.187/2009, define a adoção de ações para reduzir as emissões de gases de efeito estufa (GEE) entre 36,10% e 38,90% para as emissões projetadas até o ano de 2020. Segundo o Decreto 7.390/2010, que regulamenta a Política Nacional sobre Mudança do Clima, a projeção

de emissões de GEE para 2020 está estimada em 3,236 Gt CO_2eq . Com essas considerações, a redução encontra-se entre 1,168 Gt CO_2eq e 1,259 Gt CO_2eq , respectivamente para o ano em questão. A Bacia de Campos tem uma capacidade de armazenamento de 90 milhões de toneladas de CO_2 por ano. Assim, a injeção de CO_2 na Bacia de Campos pode reduzir as emissões anuais no Brasil cerca de 25% (KETZER *et al.*, 2007).

O sequestro geológico de CO_2 , que é apenas uma medida para reduzir as emissões de carbono incluem tecnologias de captura e armazenamento em reservatórios geológicos, do dióxido de carbono a partir de fontes estacionárias. De acordo com Pacala e Socolow (2004), o sequestro geológico de CO_2 é uma medida que reduziria as emissões globais de CO_2 em 1Gt por ano até 2055. Assim, o objetivo do estudo foi avaliar a capacidade técnica do sequestro geológico de CO_2 no setor de petróleo no Brasil.

Figueiredo (2000) desenvolveu um equipamento/sistema para separação de gases por PSA (*Pressure Swing Adsorption*) para a produção de ar enriquecido no intervalo de 25% a 50% de oxigênio para uso em processos de combustão e oxidação, e um modelo que permite descrever o comportamento do processo, utilizando três parâmetros de avaliação: pureza e rendimento do produto e o desempenho do adsorvente. Foi construída uma instalação de laboratório de PSA usando adsorventes baseados em zeólita 5A. Usando experimentos planejados de acordo com metodologia estatística foi possível obter modelos empíricos para a pureza, recuperação e desempenho em função das condições de funcionamento, o erro médio na faixa de 1% a 4%. Os resultados mostraram que a planta foi capaz de produzir ar enriquecido com oxigênio a 43% com recuperação de 50%, e a produtividade de 0.06 mol $O_2/kg.ciclo$.

Silveira (2001) descreve um modelo matemático do fenômeno de transferência de calor e massa, em uma coluna de adsorção em leito fixo de captura de CO_2 . O algoritmo numérico proposto pode simular o comportamento da coluna de adsorção para diferentes valores de temperatura, pressão parcial e fluxo de alimentação. O modelo é resolvido numericamente pelo método de volumes finitos, com arranjo colocados de variáveis e as funções de interpolação do esquema "*Weight Upstream Differencing Scheme*" (WUDS).

Vários estudos estão sendo desenvolvidos para capturar grandes quantidades de CO_2 de gases de exaustão. Um dos processos amplamente utilizados para esta separação é por adsorção. A primeira etapa, a mais importante em qualquer processo de adsorção, é encontrar o adsorvente adequado, que deve ser seletivo para o componente que se deseja separar, e a segunda etapa é o desenvolvimento de um ciclo de PSA concentrando e reduzindo o componente da mistura (SOARES, 2003).

Grande parte dos processos utilizados atualmente para a separação por adsorção é baseada no equilíbrio, utilizando zeólitas sintéticas, 5A e 13X como o adsorvente. Em contraste, a peneira molecular de carbono (PMC) e zeólitas 4A podem separar o ar com base na sua seletividade cinética, de acordo com Peck e Yang (1995). Uma aplicação típica de peneiras moleculares de carbono é na produção de nitrogênio a partir do ar atmosférico, o qual é obtido através da diferença entre difusividade intrapartícula de nitrogênio e oxigênio. A difusão do oxigênio na estrutura porosa da PMC resulta na produção de nitrogênio enriquecido, Peck e Yang (1995). Assim, o oxigênio é preferencialmente adsorvido pelo controle cinético na PMC e nitrogênio é mantido em fase gasosa (NGUYEN e DO, 1995).

A captura e sequestro de dióxido de carbono, CO_2 , ou CCS (*Carbon Capture and Storage*) tem potencial na redução das emissões de CO_2 . A CCS inclui infraestrutura e tecnologia para a captura, o transporte e armazenagem de CO_2 em locais onde poderá ficar isolado do meio ambiente com segurança. Por questões econômicas o CCS deverá ser introduzido em fontes de larga escala de CO_2 como: petroquímicas, termoelétricas, siderúrgicas, plantas de alumínio e como é proposto neste trabalho para os veículos automotores à base de combustíveis fósseis e biocombustíveis. Shaw e Hughes (2001) apresentam um diagrama, FIG. (2.1) com a rota de escolha dos processos para separação de CO_2 atualmente disponíveis.

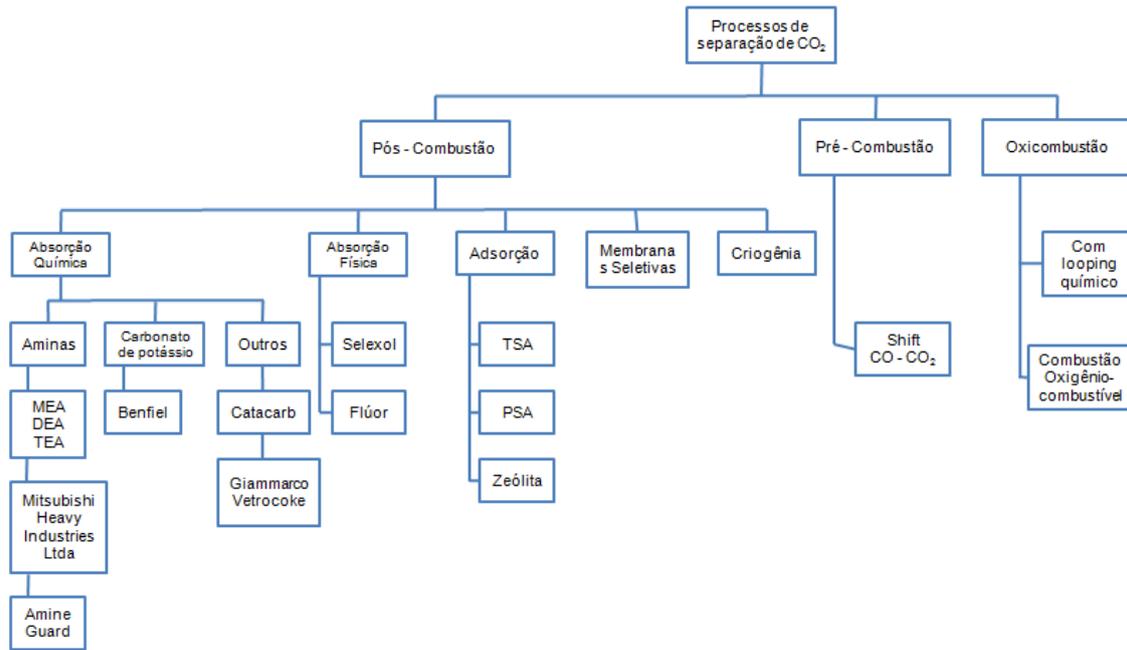


FIGURA 2.1 – Tecnologias para separação de CO_2 .
 FONTE – Adaptado de SHAW E HUGHES, 2001.

López (2010) pesquisou processos de separação de CO_2 após combustão, uma tecnologia bem desenvolvida e consolidada como o primeiro passo na aplicação de processos de separação em instalações já existentes, que podem ser obtidos com este tipo de tecnologia. Os processos de captura pós-combustão podem ser citados como: Captura por adsorção; Separação criogênica e Separação por membrana semipermeável. López conclui que os processos de pós-combustão são interessantes na medida em que permitem a utilização de instalações existentes, não promovendo alterações dos processos a montantes. O custo de captação de CO_2 , apesar de grandes são reduzidos quando se instalada em usinas já existentes, cujas amortizações estejam concluídas.

2.2 Métodos de Adsorção do CO_2

A eficiência de um processo de separação de CO_2 por adsorção depende fundamentalmente de algumas propriedades do sólido adsorvente utilizado, como alta capacidade de adsorção, seletividade pelo CO_2 em relação aos outros gases presentes e manutenção destas propriedades quando utilizado por um tempo prolongado e sob condições de elevadas temperaturas (SONG, 2005).

Dantas (2009) estudou adsorventes seletivos para separação de CO_2 de outros gases de emissões sob condições variadas. Carvão ativado comercial e uma Zeólita 13X foram selecionados através de medidas de isotermas de sorção de nitrogênio líquido. A área superficial específica e o volume de microporos do carvão ativado foram o dobro da área e do volume de microporos da zeólita 13X. Com a temperatura do equilíbrio de adsorção descrito pela equação de Van't Hoff o carvão ativado por um mecanismo de Quimissorção mostrou ter maior capacidade de adsorção de CO_2 em uma ampla faixa de pressão, porém, a zeólita 13X com mecanismo de Fisissorção mostrou-se ser mais seletiva ao dióxido de carbono. Também foram estudadas as dinâmicas de adsorção de dióxido de carbono na presença de inerte, N_2 , e de mistura $N_2/CO/SO_2$. Conclui que os sólidos estudados utilizam toda a sua capacidade de adsorção de CO_2 mesmo quando está presente outro adsorvato. Um modelo baseado na aproximação LDF (*Linear Drive Force*) para o balanço de massa, incluindo balanço de energia e de quantidade de movimento, foi proposto e reproduziu satisfatoriamente todas as curvas de ruptura de adsorção de dióxido de carbono e de nitrogênio. O modelo proposto foi utilizado para descrever a separação de mistura de CO_2/N_2 pelo processo PSA e as simulações mostraram razoável acordo com os resultados experimentais.

Dantas *et al.* (2008) obtiveram as isotermas de equilíbrio de adsorção para dióxido de carbono e nitrogênio em carvão ativado e zeólita sintética 13X, determinadas experimentalmente num intervalo de temperatura ambiente (entre 301 K e 303 K) a 423K. Os adsorventes foram caracterizados por medidas de isotermas de sorção de nitrogênio líquido. Dados de equilíbrio de adsorção foram obtidos utilizando um aparelho gravimétrico. A densidade da fase gasosa foi calculada usando uma equação cúbica de estado. O volume da fase adsorvida foi calculado assumindo que a densidade desta fase é a densidade da fase líquida. Os dados experimentais foram ajustados aos modelos teóricos de Toth e de multissítio de Langmuir. A entalpia de adsorção sobre cada adsorvente foi avaliada pela equação de Van't Hoff.

Lima (2007) estudou a capacidade de adsorção, por método gravimétrico, de CO_2 em diferentes temperaturas, com uma zeólita sintética comercial em "*pellets*" do tipo 13X, que vem sendo mencionado na literatura como sendo o mais eficaz adsorvente para este gás. O comportamento da adsorção de dióxido de carbono em zeólita 13X foi estudado em função da temperatura. Parâmetros termodinâmicos foram calculados a partir da

inclinação e intersecção do gráfico $\ln K$ versus T^{-1} . Os resultados mostraram que a adsorção do dióxido de carbono em zeólita sintética comercial 13X foi exotérmica e espontânea e, a quantidade adsorvida diminui com o aumento da temperatura, a concentração constante. Os resultados obtidos a 298, 328 e 358 K revelaram que as isotermas obtidas a partir dos dados experimentais para estimar a capacidade de adsorção, coincidem com modelo de Langmuir, que apresentam comportamento linear e estão de acordo com os valores encontrados nas publicações científicas sobre o assunto, sendo bem correlacionada com os dados experimentais da adsorção em zeólitas sintéticas 13X.

A capacidade de adsorção de CO_2 com zeólitas 13X em função da temperatura, TAB. (2.1), por meio da avaliação do parâmetro termodinâmico entalpia (H) e das isotermas de Langmuir foi avaliada por Lima *et al.* (2007). A capacidade de adsorção seletiva das zeólitas, por CO_2 , tem sido estudada como uma das alternativas mais limpas e econômicas de Rochas e Minerais Industriais – CETEM/2008, 2ª Edição 951 recuperações deste gás. Por apresentar elevada área superficial ($544 \text{ m}^2/\text{g}$) e grande volume total de poros ($0,353 \text{ cm}^3/\text{g}$), a zeólita sintética estudada mostrou-se eficiente na adsorção de CO_2 , tendo sua capacidade de adsorção reduzida com o aumento da temperatura.

TABELA 2.1

Valores da capacidade de adsorção de CO_2 e das constantes de equilíbrio, modelo de Langmuir.

Temperatura (K)	Capacidade de Adsorção (g/100g de Adsorvente)	Constante de Langmuir
298	10,38	2,48603
328	5,55	0,85029
358	2,16	0,55841

FONTE: LIMA *et al.*, 2007, p. 5.

Ainda, de acordo com Lima *et al.* (2007) há uma redução da constante de equilíbrio com o aumento da temperatura, conforme TAB. (2.2), isto significa que como o processo de adsorção é exotérmico, o aumento da temperatura resulta no decréscimo da constante de equilíbrio, em geral, o aumento da temperatura provoca a diminuição da capacidade de adsorção devido ao aumento de entropia na camada do adsorvente.

TABELA 2.2
Entalpia de Adsorção para Zeólita 13X.

Zeólita 13X	Entalpia de Adsorção ΔH (J/mol)
Dióxido de carbono (CO_2)	- 22,65

FONTE: LIMA *et al.*, 2007, p. 5.

Soares *et al.* (2007) avaliaram a cinética de equilíbrio da adsorção de dióxido de carbono (CO_2) em carvões brasileiros em baixas pressões. A isoterma de adsorção a uma temperatura de 303 K foi medida utilizando o método estático. Os resultados mostraram que os modelos de Langmuir e Freundlich são adequados para descrever os resultados experimentais de equilíbrio. A capacidade de adsorção de CO_2 nos carvões brasileiros está na faixa de 0,089 – 0,186 mmol CO_2/g , que são valores típicos para carvão com elevado teor em cinzas. A adsorção em uma coluna de leito fixo contendo o carvão granulado (tamanho de partícula de 0,8, 2,4 e 4,8 mm) mostrou que a taxa adsorção é rápida. Foi elaborado um modelo matemático que permite descrever a dinâmica de adsorção do CO_2 em uma coluna de leito fixa.

Neves e Schwartzman (2005) pesquisaram a separação do dióxido de carbono (CO_2) pela técnica de adsorção por balanço de pressão. Divulgam a separação do CO_2 a partir de uma mistura gasosa contendo 25% de CO_2 , 4% de O_2 e 71% de N_2 , utilizando a técnica de adsorção por balanço de pressão (PSA). Foi utilizado zeólita 13X como adsorvente devido à sua elevada seletividade e capacidade de adsorção do CO_2 na presença de outros componentes em uma mistura gasosa. A técnica experimental identifica as variáveis chaves para o processo. Verificaram que a técnica de PSA pode ser usada para separar o CO_2 do O_2 e do N_2 para obter um efluente contendo 2% de dióxido de carbono (CO_2) com eficiência de separação cerca de 99%.

Oberziner, Moreira e Soares (2005) avaliaram a adsorção de CO_2 a partir de um carvão mineral do Estado de Santa Catarina, com cerca de 60% de cinzas. A isoterma de adsorção foi determinada a temperatura ambiente, com capacidade máxima de adsorção resultante em aproximadamente 0,05 mmol/g, um valor próximo de carvões com um elevado teor de cinzas. Os autores realizaram ensaios de adsorção em leito fixo, contendo partículas de carvão e um modelo de cálculo linear de força motriz (LDF) foi utilizado para descrever a dinâmica de adsorção de CO_2 . Os resultados mostraram que a

cinética de adsorção é rápida, enquanto a constante de transferência de massa do modelo LDF é aproximadamente igual à $k_s = 0,0166 \text{ s}^{-1}$.

A utilização de hidrotalcita como adsorvente para CO_2 em temperaturas na faixa de 333 a 623 K foi estudada por Casarin e colaboradores (2003). As curvas de ruptura foram obtidas sob vazão constante de $1 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$, utilizando correntes gasosas de concentração na faixa de 5 a 15% de CO_2 e pressão total de 1 atm. O método dinâmico foi usado para obter as isotermas de adsorção. O calor de adsorção foi determinado igual a $-0,85 \text{ kJ/mol}$, típicos de processo de fisissorção. Os resultados demonstraram a boa capacidade de adsorção, indicando as elevadas temperaturas que esse material pode ser utilizado para adsorver CO_2 .

Soares (2003) propôs um sistema onde se acopla um adsorvente eficiente na remoção do CO_2 e um catalisador da reação de reforma, com o objetivo de deslocar o equilíbrio no sentido da formação de maior quantidade de hidrogênio. Dois tipos de adsorventes, peneira molecular carbonosa e hidrotalcitas (MG30, MG50 e MG70), foram utilizados. Os resultados mostraram que a hidrotalcita foi o adsorvente mais adequado, tendo boa estabilidade e alta capacidade de adsorção de CO_2 a temperaturas elevadas (773 K). A capacidade adsorptiva das hidrotalcitas foi determinada através do método micro gravimétrico, que mostrou capacidades de adsorção de cerca de 3,1 mmol/g. Os resultados obtidos nos estudos com ZLC (coluna de comprimento zero) mostraram que a cinética de adsorção é controlada pela difusão nos microporos.

Venselaar (1981) seguindo a linha de vários pesquisadores estudou o uso de zeólitas para o tratamento de efluentes de combustão contendo SO_2 . Processo relativamente simples conta com a vantagem de recuperar o SO_2 adsorvido e a possibilidade de se utilizar um catalisador inserido na estrutura do adsorvente de forma que durante o processo de regeneração do adsorvente o SO_2 seja transformado em SO_3 e posteriormente em ácido sulfúrico, produto que possui alta demanda.

Usando um processo de adsorção, Salem (1994), realizou um estudo para remover compostos de enxofre de nafta. Carvão ativado, zeólitas 5A e 13X, foram os adsorventes empregados. A zeólita 13X mostrou uma capacidade alta de adsorção para concentrações elevadas de enxofre. A capacidade de adsorção do carvão ativado foi três

vezes maior do que a da zeólita 13X. A zeólita 5A não apresentou resultados adequados para a adsorção de enxofre de nafta.

Gollakota e Chriswell (1998) usaram uma silicalita para remover o SO_2 de combustíveis gasosos. Um tipo de zeólita com estrutura topológica tetraédrica com um sistema tridimensional de canais definidos pela interseção de 10 anéis de largura suficiente para adsorver moléculas de até 0,6 nm de diâmetro, é uma sílica hidrofóbica organofílica capaz de adsorver moléculas orgânicas sobre a água. Empregaram uma coluna de aço inoxidável com dimensões de 12,6 mm de diâmetro por 50 mm de comprimento. O mesmo foi carregado com 0,5 g de silicalita com tamanho de partículas entre 0,420 e 0,250 mm. A capacidade de adsorção foi medida pelas curvas de ruptura (breakthrough). Os autores concluíram que a capacidade de adsorção de silicalita (a pressão atmosférica e 298 K) é mais elevada do que o ZSM-5 da Móbil e carvão ativado da Amoco. A capacidade de adsorção da silicalita foi de 37,9 mg de SO_2/g de adsorvente, para a ZSM-5 20,9 mg de SO_2/g e 16,7 mg de SO_2/g de adsorvente para carvão ativado.

2.3 O Fenômeno de Adsorção

A adsorção é um fenômeno físico-químico onde o componente em uma fase gasosa ou líquida é transferido para a superfície de uma fase sólida. Os componentes que se unem à superfície são chamados adsorvatos, enquanto que a fase sólida que retém o adsorvato é chamada adsorvente. Existem basicamente dois tipos de adsorção: a adsorção física e a adsorção química. No entanto, em certas ocasiões os dois tipos podem ocorrer simultaneamente, Ruthven (1984). A adsorção física ou adsorção de Van der Waals é a ligação de um adsorbato com a superfície sólida, pelas forças cujos níveis de energia são próximos daquele de interação eletrostática das moléculas adsorvidas. E, a adsorção química é a ligação de um adsorbato com a superfície do sólido, pelas forças cujos níveis de energia se aproximam aos da própria ligação química (MUCCIACITTO, 2006).

O QUADRO (2.1) mostra as principais diferenças entre os tipos de adsorção (DABROWSKI, 2001).

QUADRO 2.1

Características da adsorção física e adsorção química.

Adsorção Física (Fisissorção)	Adsorção Química (Quimissorção)
Baixo calor de adsorção	Alto calor de adsorção
Não específica	Altamente específica
Não dissociação de espécies adsorvidas	Pode envolver dissociação
Somente significativa a baixas temperaturas	Possível em ampla variação de temperatura
Rápida, não ativa, reversível	Ativada, pode ser lenta e irreversível
Sem transferência de elétrons, mesmo que ocorra a polarização do soluto	Transferência de elétron levado a formação de ligação química entre soluto e superfície
Monocamada ou multicamada	Somente monocamada

FONTE: Adaptado de DABROWSKI, 2001, s.p.

A estrutura dos poros do material é quem determina as características de adsorção, que podem variar de tamanho, e são classificados como microporos, mesoporos ou macroporos (IUPAC, 1985), conforme o QUADRO (2.2).

QUADRO 2.2

Classificação de poros segundo a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry).

Tipo de poro	Diâmetro médio	Função principal
Microporos	$\Theta_m < 2\text{nm}$	Contribuem para a maioria da área superficial que proporciona alta capacidade de adsorção para moléculas de dimensões pequenas, tais como gases e solventes comuns
Mesoporos	$2\text{nm} < \Theta_m < 50\text{nm}$	Importantes para adsorção de moléculas grandes, tais como corantes e proporcionam a maioria da área superficial para carvões impregnados com produtos químicos
Macroporos	$\Theta_m > 50\text{nm}$	São normalmente considerados sem importância para adsorção e sua função é servir como meio de transporte para as moléculas gasosas

FONTE: IUPAC, 1985.

O fenômeno de adsorção é utilizado nos casos em que se deseja remover determinadas substâncias a partir de uma solução. A adsorção é empregada em ampla e diversificadas aplicações, tais como nas indústrias de alimentos, de bebidas, farmacêuticas, químicas, de tratamento de ar, de purificação de água, adsorção de gás, catálise, tratamento de

esgoto e outros, Mucciaccitto (2006). A capacidade de adsorção de um determinado adsorvente depende de vários fatores, como: o processo de ativação que sofreu, tamanho de partícula, área superficial, teor de cinzas, densidade, pH, entre outros (MUSSATTO e ROBERTO, 2004 *apud* OLIVEIRA e ALMEIDA, 2005).

Em um processo de adsorção química, átomos, moléculas ou íons em um gás ou líquido é difundido sobre a superfície sólida, onde se ligam quimicamente com a superfície sólida, ou são mantidos por forças intermoleculares fracas. Solutos adsorvidos são adsorvatos, fase gasosa ou líquida, enquanto que o material sólido, ou a fase sólida é o adsorvente (SAEDER, 1998).

A eficiência de um adsorvente pode ser avaliada através da isoterma de adsorção. A isoterma é uma representação gráfica que mostra a relação entre a quantidade adsorvida por unidade de peso do adsorvente e da quantidade de adsorvato remanescente em equilíbrio. Os dados são específicos para cada sistema, por isso deve ser determinada uma isoterma para cada aplicação. Os principais fatores que determinam a forma de uma isoterma são o número de compostos em solução, a concentração inicial em solução, o grau da atração dos solutos para os sítios de adsorção e as características do carvão ativado (NG *et al.*, 2002).

A isoterma mostra a razão molar da quantidade de gás adsorvido ou dessorvido por um sólido em equilíbrio, a uma temperatura constante, em função da pressão do gás. A forma da isoterma é função do tipo de porosidade do sólido. Os resultados experimentais de diversos estudos permitiram a classificação das isotermas de adsorção em seis tipos característicos, que estão representados na FIG. (2.2) (IUPAC, 1985).

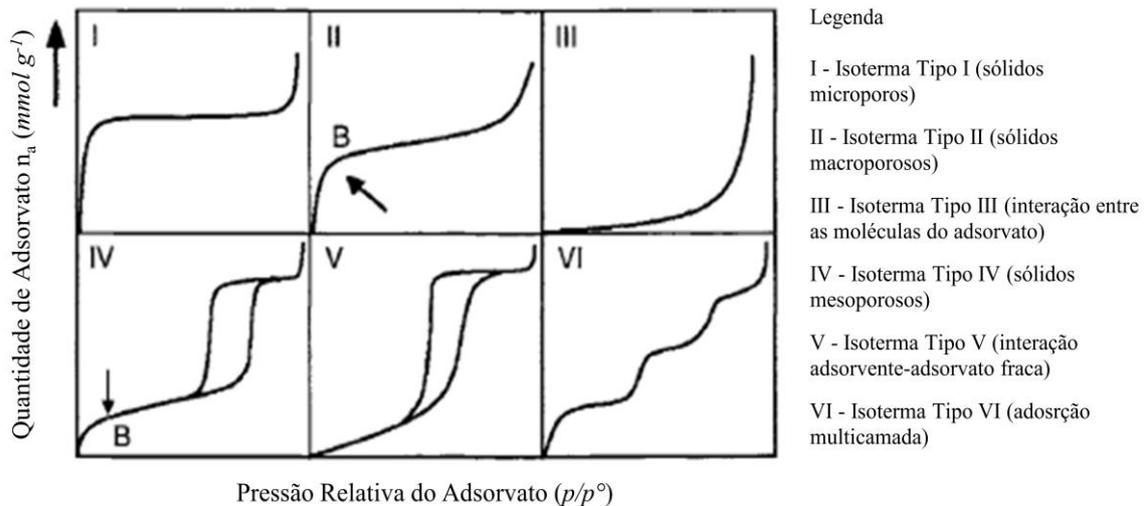


FIGURA 2.2 – Classificação IUPAC da forma das isotermas de adsorção.

FONTE – Adaptado de IUPAC, 1985, p.612.

As isotermas do tipo I atinge um valor máximo sem inflexões e são características de zeólitas que possuem apenas microporos, estas isotermas indicam um quase enchimento dos poros, com pressão relativamente baixa. Os gradientes no início da curva isotérmica, de valores iniciais p/p^0 , a partir de zero a aproximadamente 0,05, são indicativos do tamanho dos microporos, a maior inclinação o gradiente mais estreito são os microporos. Este tipo de isoterma é atribuído a uma adsorção em multicamadas cujo valor limite da adsorção reflete um enchimento completo dos microporos.

A Forma II de isotermas mostra uma curva no intervalo de, e uma pressão relativamente alta ($p/p^0 > 0,9$), aumento rápido de adsorção. Tais isotérmicas são características de adsorção em superfícies abertas, com a formação de múltiplas camadas. Isto é conseguido com adsorventes não porosos ou macroporosos e é característica de adsorção em situações mistas de superfícies abertas e microporos. O Tipo III, de isotermas, são convexas sobre o eixo, na sua totalidade, e são características dos sítios de baixa adsorção, tais como adsorção sobre as superfícies dos sistemas poliméricos orgânicos. O tipo IV caracteriza-se por uma curva isotérmica de histerese, que está associada com a condensação capilar nos mesoporos e está limitada ao intervalo de p/p^0 alta. A seção introdutória desta isoterma é atribuída à adsorção em mono multicamada semelhante às isotermas do tipo II (MARSH e RODRIGUEZ, 2006).

A isoterma do tipo V é incomum e relacionada ao tipo isoterma III na qual a interação adsorvente-adsorbato é fraca. Na isoterma do tipo VI a definição dos patamares depende do sistema e da temperatura, representa uma adsorção em multicamadas numa série de passos consecutivos sobre uma superfície uniforme não porosa (ARROYO, 1992 *apud* MACÊDO, 2003, p. 46).

2.3.1 Adsorção Química (Quimissorção)

Adsorção química é caracterizada pela ligação das moléculas à superfície do adsorvente através da formação de ligações químicas, e estatizam em sítios que propiciam maior interação com o substrato. Uma molécula quimicamente adsorvida pode ser decomposta devido às forças de valência dos átomos da superfície. As presenças de fragmentos moleculares adsorvidos são responsáveis, em parte, pelo efeito catalítico das superfícies sólidas (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1987).

Neste tipo de adsorção ocorrem ligações químicas entre o adsorbato e o adsorvente, envolvendo o rearranjo de elétrons do fluido que interage com o sólido. Adsorbato sofre uma alteração química e, geralmente, é dissociado em fragmentos individuais, formando radicais e átomos ligados ao adsorvente de acordo com Ciola (1981) e Ruthven, (1984 e 1997). Em muitos casos, a adsorção é irreversível e de difícil separação de adsorbato do adsorvente conforme estudado por Foust *et al.* (1982). Ao contrário de adsorção física é um processo instantâneo, ocorre mesmo a altas temperaturas e são formados numa única camada.

2.3.2 Adsorção Física (Fisissorção)

A Fisissorção ou adsorção física é caracterizada pela interação das moléculas do adsorbato, principalmente por forças de Van der Waals, que são fracas e não formam ligações químicas e força eletrostática entre as moléculas de adsorção e os átomos que compõem a superfície do adsorvente (Suzuki, 1990). Neste tipo de adsorção, a natureza do adsorvente é inalterada, apesar de poder ser deformada pela presença dos campos de força da superfície. A avaliação do desempenho de adsorventes tem como principal ponto a análise de sua porosidade.

Adsorção física acontece quando as forças intermoleculares de atração na fase fluida e da superfície sólida são maiores que as forças atrativas entre as moléculas do fluido, de acordo com Claudino (2003). Também chamada de Van der Waals, este tipo de adsorção é um processo rápido e reversível decorrente da ação de forças intermoleculares fracas entre o adsorvente e as moléculas adsorvidas, Foust *et al.* (1982). Além disso, como não há formação ou quebra de ligações, a natureza química do adsorbato não é alterada. Outra característica é a possibilidade de existir várias camadas de moléculas adsorvidas (GOMIDE, 1980).

2.3.3 Modelos de Adsorção

Ao desenvolver um processo de adsorção de um adsorbato, sobre qualquer tipo de adsorvente é necessário modelar os dados de equilíbrio por métodos matemáticos. O equilíbrio da adsorção pode ser apresentado na forma de isotermas de adsorção. As isotermas de adsorção apresentam a quantidade de adsorbato adsorvido versus concentração do adsorbato no equilíbrio. O formato das isotermas é uma ferramenta experimental que indica de forma rápida o tipo de interação entre adsorvente e adsorbato. Para determinar a resistência à transferência de massa e o coeficiente da difusão no processo da adsorção deve-se complementar os estudos da adsorção com estudos de cinética de adsorção (ROOSTEI e TEZEL, 2003).

Existem vários modelos matemáticos que podem descrever a relação entre a quantidade adsorvida por unidade de peso do adsorvente e a concentração de adsorbato na água, os mais usados são o de Langmuir e o de Freundlich, Müller (2008). A isoterma de Langmuir é o mais simples modelo usado para descrever a adsorção de monocamada. A equação se baseia em cinética de adsorção, uma superfície uniforme, uma única camada de material adsorvido e temperatura constante. Este modelo se torna útil quando há uma forte interação específica entre a superfície de adsorvente e o adsorbato, sem que ocorra a formação de múltiplas camadas (NG *et al.*, 2002).

2.3.3.1 Isoterma de Langmuir

Um dos modelos teóricos mais simples de adsorção foi desenvolvido por Irving Langmuir, proposto em 1918 por Langmuir (1918) para descrever a adsorção de gases

em sólidos a uma dada temperatura. Esse modelo foi o primeiro a considerar a formação de monocamada sobre o adsorvente. As principais hipóteses deste modelo é que a superfície do sólido é coberta por um grande número de sítios, em que cada sítio pode ser ocupado por uma molécula adsorvida. Os sítios são equivalentes e as moléculas adsorvidas não interagem entre si e não mudam de um sítio para outro. Além disso, a adsorção cessa quando todos os sítios são ocupados, correspondendo a uma monocamada de adsorbato. O modelo de Langmuir considera o adsorvente com superfície homogênea, Cussler (1997). A equação correspondente à isoterma de Langmuir é:

$$q_e = \frac{k_L Q_o C_e}{1 + k_L C_e} \quad (2.1)$$

sendo que Q_o representa a adsorção máxima (mg g^{-1}), q_e a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}), C_e a concentração do adsorbato no equilíbrio (mg L^{-1}) e k_L é constante do modelo (L mg^{-1}) equivalente a constante de equilíbrio químico em reações.

2.3.3.2 Isoterma de Freundlich

A equação de Freundlich conforme citada por Masel (1996) foi obtida empiricamente, apresentando bons resultados em superfícies heterogêneas. A adsorção ocorre com a formação de multicamadas, ao invés de ser de uma monocamada apenas. Anestésicos locais agem por adsorção e em geral seguem a isoterma de Freundlich, sendo que o tamanho e a estrutura da molécula do anestésico influenciam a intensidade da adsorção Aveyard e Haydon (1973). A isoterma de Freundlich (1926 *apud* Suzuki, 1990) corresponde a uma equação do tipo:

$$q_e = k_f C_e^{1/n} \quad (2.2)$$

Sendo q_e a quantidade do adsorbato adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}), C_e a concentração do adsorbato no equilíbrio (mg L^{-1}) e $k_f [(\text{mg g}^{-1}) (\text{L mg}^{-1})^{1/n}]$ e n as constantes de Freundlich, k_f representa a capacidade de adsorção ao passo que o expoente $1/n$ é adimensional, tem valor menor que um, e representa a intensidade do processo de adsorção.

2.3.3.3 Modelo BET (Brunauer, Emmett e Teller)

O modelo BET tem o objetivo de modelar quantitativamente a adsorção física de gases sobre sólidos adsorventes em multicamadas por Brunauer, Emmett e Teller (1938 *apud* Suzuki, 1990), características de adsorventes com superfície macroporosa. Quando a adsorção ocorre em multicamadas, a adsorção sobre superfície adsorvente e acima das moléculas adsorvidas é considerado com base em diferentes forças de atração. A adsorção em monocamada é formada seguindo o mesmo conceito do tipo de adsorção de Langmuir, enquanto adsorção sobre monocamadas é equivalente a condensação das moléculas de adsorção, dando origem à equação BET, Brunauer, Emmett e Teller (1938 *apud* Suzuki 1990). O modelo BET é representado pela equação:

$$\frac{q}{q_m} = \frac{K_B p_r}{[(1 - p_r)(1 - p_r + K_B p_r)]} \quad (2.3)$$

em que p_r é a pressão relativa ($= p/p_s$) e o símbolo q_m , representa a quantidade adsorvida por cobertura monomolecular sobre a superfície. A partir de adsorção de nitrogênio (N_2) à temperatura do nitrogênio líquido, a área de superfície do adsorvente é determinada através da conversão de q_m , para área da superfície. Na maioria dos casos, q_m , é obtido a partir dos dados de adsorção da curva BET. Ele dá uma linha reta na faixa de $0,05 < p_r < 0,35$ e q_m , é facilmente determinada. Em seguida, multiplicando a área da superfície da molécula de nitrogênio ($3480 \text{ m}^2/\text{g}$) com q_m , determina a área de superfície específica do adsorvente com base na adsorção de nitrogênio.

2.4 Adsorção em Coluna de Leito Fixo

Os mais importantes processos industriais de adsorção de correntes gasosas estão associados com a adsorção em uma coluna. Partículas adsorventes são empacotadas em uma coluna e uma corrente gasosa que contém um ou mais adsorbatos fluem através do leito. A adsorção inicia-se a partir da entrada da coluna e prossegue para a saída. No decurso da adsorção, a zona saturada é formada próximo à entrada da coluna e uma região com a diminuição da concentração é observada ao longo da coluna de acordo com Suzuki (1990 *apud* França *et al.*, 2010, p. 5). A adsorção nesta região é chamada

"zona de transferência de massa". Quando o volume do fluido começa a fluir através da coluna, a zona de transferência de massa varia entre 0% da concentração de entrada (correspondente com o adsorvente adsorbato livre) a 100% da concentração de entrada (correspondente à saturação total do adsorvente). De um ponto de vista prático, o tempo de saturação, t_s , é estabelecido quando a concentração de adsorvido no efluente atinge 90 a 95% da concentração de entrada, no qual o adsorvente é considerado essencialmente esgotado (CALERO *et al.*, 2009).

Nos processos de adsorção em coluna de leito fixo, partículas de adsorventes são acondicionadas em uma coluna fixa e o fluido que contém um ou mais adsorbatos flui através do leito. A adsorção ocorre a partir da entrada do fluido na coluna fluindo até seu preâmbulo. No percurso da adsorção, uma zona saturada é formada próxima à entrada da coluna e uma região com a diminuição da concentração é observada ao longo da coluna (SUZUKI, 1990).

O fluxo de um componente para dentro ou para fora do volume de controle pode incluir fluxo de grandes quantidades, o fluxo de dispersão e difusão molecular de acordo com Weber e Smith (1987). As equações diferenciais resultantes que representam a variação da concentração de adsorbato em ambos, no fluido e na fase sólida, podem ser representados pelas seguintes equações:

$$\varepsilon_b = \frac{\partial C}{\partial t} + U_0 \left(\frac{\partial C}{\partial Z} \right) - D_i \left(\frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} \right) + (1 - \varepsilon_b) \frac{\partial q}{\partial t} \quad (2.4)$$

$$\frac{\partial q}{\partial t} - \frac{D_s}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right) = 0 \quad (2.5)$$

em que C e q correspondem a concentrações do adsorbato ($mg L^{-1}$) no efluente e no sólido, respectivamente, ε_b representa a porosidade do leito, U_0 é a velocidade superficial ($cm min^{-1}$) e D_i e D_s representam coeficientes de difusão do fluido e sólido, respectivamente. Com utilização de uma equação de estado, as equações de conservação pode ser adaptadas para uma alimentação gasosa, Crittenden e Thomas (1998). Uma avaliação da EQ. (2.4) mostra que o primeiro termo da equação representa o acúmulo de adsorbato na fase fluida. O segundo termo representa o fluxo convectivo

na coluna e, tendo uma abordagem mais rigorosa, o termo velocidade deve ser colocado dentro da derivada. No entanto, alterações na velocidade do fluido em massa na zona de frente da transferência de massa são negligenciáveis para sistemas constituídos por uma solução diluída de um adsorbato específico em um fluido inerte, que é o caso para a maioria dos estudos aplicados a remoção de poluentes. O terceiro termo, na EQ. (2.4), representa a dispersão axial no interior do leito. Ele pode ser omitido se o fluxo em pistão é assumido, sendo esse o caso na maior parte dos estudos, dado que não é desejável ter-se fluxo disperso radialmente em um leito de adsorção. O quarto e último termo corresponde a taxa de adsorção, e é escrito na forma geral como:

$$(1 - \varepsilon_b) \frac{\partial q}{\partial t} = r_{ads} \quad (2.6)$$

Em que, a taxa de adsorção, r_{ads} , ($mg L^{-1} min^{-1}$) depende do mecanismo responsável pela adsorção. Este mecanismo pode ser controlado pela transferência de massa a partir da solução em massa para a superfície do adsorvente. Assim, uma descrição matemática da taxa de adsorção deve ser adicionada a estas equações de transporte. A equação da isoterma de adsorção é a quarta e última chave para a modelagem matemática de um processo de leito fixo de adsorção.

Pesquisadores como Morbidelli *et al.* (1982) e Santacesaria *et al.* (1982a, 1982b) apresentaram um modelo agrupado de difusão nos poros para avaliar o comportamento da adsorção em colunas de leito fixo. Posteriormente Cerutti (2003) também aplicou o mesmo modelo na separação por adsorção de compostos petroquímicos em unidades de leito móvel simulado. Neste trabalho, um modelo similar é aplicado considerando os efeitos da resistência difusional a transferência de massa externa e intraparticular e da difusão axial no fluido ao longo da coluna com fundamentação da transferência de massa por convecção.

Os fatores que afetam as curvas de ruptura numa coluna de adsorção de leito fixo, os perfis de concentração na fase fluida e no adsorvente, e o conceito de zona de transferência de massa são importantes para compreender seu comportamento. Segundo Tondeur *et al.* (1988), os fatores que afetam a forma da velocidade das curvas ou frentes de adsorção podem ser divididos em três grandes classes: fatores termodinâmicos que

determinam a distribuição de equilíbrio dos solutos adsorvidos, entre a fase fluida e a fase sólida, fatores cinéticos que governam a velocidade de transferência dos solutos do fluido para o sólido ou do sólido para o fluido, e fatores fluidodinâmicos que podem ter diferentes origens, como, efeitos laminares, efeitos turbulentos, efeitos geométricos e instabilidades fluidodinâmicas.

O comportamento dinâmico de uma coluna de adsorção de leito fixo e a curva de eluição característica do fenômeno de adsorção pode ser facilmente estudada através de modelos matemáticos. A previsão de avanço no comportamento tem sido abordada na literatura com a utilização de dois tipos distintos de modelos matemáticos (WU *et al.*, 2005 *apud* FRANÇA *et al.*, 2010, p. 5):

- (i) modelos simplificados semi empíricos que são baseados em uma teoria dinâmica de adsorção aproximada ao conhecimento empírico e;
- (ii) conjuntos de equações diferenciais parciais que descrevem com precisão o processo de adsorção em leitos fixos.

Para facilitar a concepção de unidades de leitos fixos industriais de adsorção, o sistema dinâmico de adsorção pode ser descrito em duas formas, através de coeficientes de transferência de massa e pelo conceito de zona de transferência de massa. Neste último a resistência total é expressa em função da quantidade de adsorvente não utilizada, o qual é adicionado ao adsorvente necessário para o equilíbrio (LUKCHIS, 1973).

Ainda por Lukchis (1973 *apud* Cerutti, 2007), os perfis da quantidade adsorvida, q , vs a distância da entrada do leito, L , e os perfis da fase fluida, C , vs tempo, t , são ilustrados na FIG. (2.3) considerando um leito de adsorção com alimentação líquida pela extremidade superior, e saída de um efluente pela extremidade inferior. As duas curvas, são similares, porém invertidas. No tempo, alimenta-se o leito com uma vazão mássica, com concentração uniforme do componente adsorvível. Para o gráfico de q vs L , em um tempo t , na entrada do leito, a quantidade adsorvida é, q_E , definida como zona de equilíbrio e na saída do leito a quantidade adsorvida é, q_0 , definida como leito não usado. Na zona intermediária, a quantidade adsorvida varia da saturação, q_E , até, q_0 , representada pela curva em forma de S. É nesta zona de transferência de massa, que o componente adsorvível está sendo transferido do fluido até a fase adsorvida.

No gráfico C vs t , a concentração inicial do componente adsorvível no efluente é igual a, C_0 , um valor baixo relativamente a concentração, C_E , da alimentação. C_0 e a concentração de equilíbrio correspondente a q_0 . No tempo de ruptura, t_b , a concentração começa a crescer até, C_E , e a curva formada denomina-se de curva de ruptura. O tempo no qual ocorre uma ruptura estequiométrica é chamado de tempo estequiométrico, t_s .

O procedimento para análise das curvas de ruptura é realizado de acordo com balanços de massa globais, com cálculo das áreas sob a curva, para determinar a capacidade do leito fixo, capacidade não usada, volume estequiométrico e velocidade média da frente. As grandezas estão ilustradas na FIG. (2.3), mediante gráficos da concentração no fluido, C , versus volume, V .

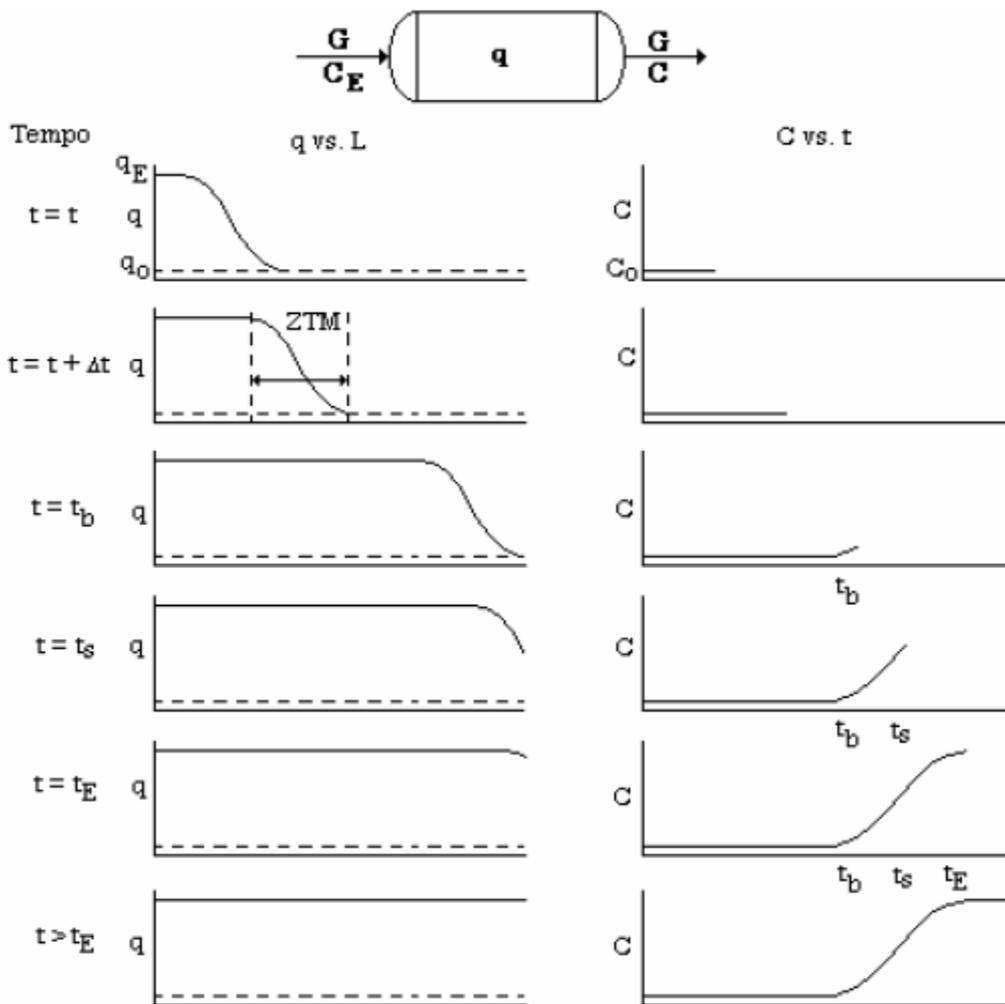


FIGURA 2.3 – Perfis de concentração de um leito adsorvente – Zona de transferência de massa (ZTM).
 FONTE: CERUTTI, 2007, p. 40.

O volume estequiométrico é o volume em que a curva “*breakthrough*” representaria uma função degrau perfeita, desconsiderando os efeitos de dispersão, e o leito estaria saturado com capacidade não usada nula. A velocidade média da frente, W_s , é definida:

$$W_s = \frac{\dot{Q}/A}{\bar{V}/V_b} \tag{2.7}$$

Em que, A , é a área de seção do leito, \dot{Q} é a vazão volumétrica e, V_b , o volume do leito.

Na FIG. (2.4) está representado o balanço de massa global das curvas de ruptura com detalhes da curva S da capacidade máxima do leito e a capacidade não usada do leito.

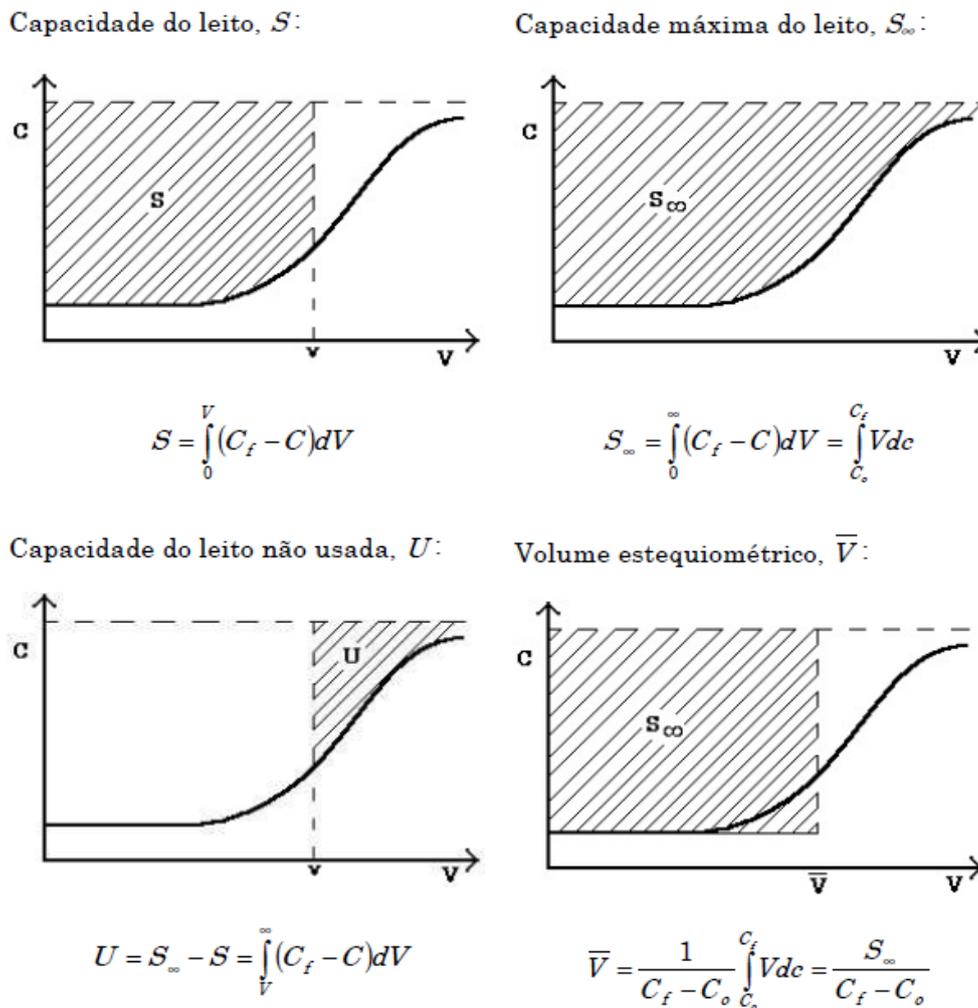


FIGURA 2.4 – Balanço de massa global das curvas de ruptura.

FONTE: CERUTTI, 2007, p. 41.

A capacidade máxima do leito, S_{∞} , pode ser expressa, também, como a soma da capacidade do adsorvente mais a capacidade armazenada no fluido intersticial. Sendo, V_b , o volume do leito, e a porosidade do leito fixo, q_0 e q_f as concentrações da fase adsorvida em equilíbrio com, C_0 e C_f , respectivamente, então,

$$S_{\infty} = V_b(1 - \varepsilon)(q_f - q_0) + V_b\varepsilon(C_f - C_0) \quad (2.8)$$

A variação da concentração de adsorbato na entrada geralmente promove o mesmo tipo de efeito sobre o comportamento da coluna, independentemente do tipo de adsorvente e do adsorbato utilizados, com o aumento da concentração na entrada que conduz a um encurtamento do tempo, tanto a ruptura e o serviço de leito ou "escape" do tempo, isto é, o adsorvente é mais rapidamente saturado (Aksu e Kutsal, 1998; Goyal *et al.*, 2009; Han *et al.*, 2009, Xu *et al.*, 2009 *apud* França, 2010, p. 22). Um aumento na concentração de adsorbato na entrada aumenta o declive da curva de eluição (encurtando a zona de transferência de massa), reduzindo o volume tratado antes de saturação. Na diminuição da concentração de adsorbato influente, rupturas se tornam mais longas e as curvas de ruptura geralmente tornam-se mais dispersas ou "plana" (maior zona de transferência de massa), ou seja, um gradiente de concentração mais baixo, provocando transporte mais lento devido a um coeficiente de difusão intrapartícula reduzido. Além disso, um aumento da capacidade de adsorção é geralmente obtido com um aumento na concentração de entrada, o que se explica por uma diferença entre uma solução de concentração mais elevada de adsorbato e a superfície do adsorvente proporcionando uma forte condução para o processo de adsorção (CALERO *et al.*, 2009; UDDIN *et al.*, 2009 *apud* FRANÇA, 2010, p. 22).

Estudos de adsorção em condições estáticas se complementam com estudos de cinética de adsorção para determinar a resistência à transferência de massa e o coeficiente efetivo da difusão, assim como estudos de adsorção em coluna (CASTILLA, 2004; ROOSTEI, 2003).

2.5 Tipos de Adsorventes

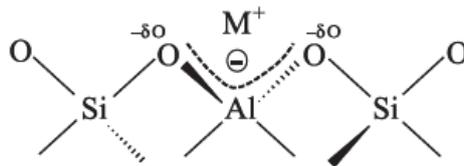
2.5.1 Zeólitas

Com a descoberta da Stilbita, zeólita natural de fórmula molecular, $NaCa_2Al_5Si_{13}O_{36} \cdot 14H_2O$, pelo mineralogista sueco Baron Axel Frederick Consted, as zeólitas foram reconhecidas pela primeira vez em 1756. O termo zeólita (zéio e líthos) vem do grego com significado de pedra fervente. As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos hidratados do grupo de metais alcalinos e metais alcalinos terrosos, de características estruturais com cavidades e canais interconectados onde estão presentes íons de compensação, tais como, Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ e H_2O . Consiste de uma rede tridimensional de tetraedros de SiO_4 e AlO_4 ligados por átomos de oxigênio entre si, cada um comum a dois tetraedros adjacentes originando uma estrutura microporosa, Falcão e Paiva (2005). Way, em 1845, descobriu que alguns tipos de solos têm a propriedade de retenção de sais de amônio, e Breck (1974) constatou que os silicatos hidratados de alumínio no solo eram responsáveis pela troca iônica.

Os primeiros a descobrirem que a zeólita chabazita absorvia de maneira seletiva moléculas orgânicas menores e rejeitava as moléculas de maiores dimensões foram Weigel e Steinholf, em 1925. Em 1932, McBain chamou o fenômeno de peneiramento molecular, e já nas décadas de 40 e 50, as pesquisas sobre zeólitas e suas propriedades tomaram um impulso significativo no campo da ciência. A partir de então, ficou evidente o potencial da utilização das zeólitas em processos industriais (LUZ, 1995).

As cargas negativas dos tetraedros, AlO_4 , são equilibradas por cátions alcalinos, a serem substituídos por outros cátions, por troca iônica. O Al e átomos de Si ocupam o centro do tetraedro e os átomos de oxigênio ocupam os vértices. O fato de que o átomo de oxigênio seja compartilhado com átomos de Al , ou átomos de Si vizinhos, faz com que na estrutura das zeólitas, exista o dobro de átomos de oxigênio em relação ao Al ou Si (FRANÇA, UGARTE e SILVA, 2008).

As características ácidas das zeólitas estão associadas a dois tipos de sítios: a átomos de alumínio tetra coordenados, pertencentes à estrutura cristalina, cuja carga negativa é compensada por cátions e, particularmente, por prótons, resultando em acidez de Brønsted e, a átomos de alumínio com coordenação octaédrica localizados fora da rede, gerando acidez de Lewis. Por sua vez, os sítios básicos em zeólitas estão associados aos ânions oxigênio pertencentes à rede. Neste caso, por serem intrínsecos (ou estruturais), o número de sítios básicos é igual ao número de átomos de alumínio na estrutura. A força desses sítios depende, entre outros fatores, da acidez do cátion M^+ neutralizando a carga do oxigênio (Esquema 1) (BARTHOMIEUF, D. e WALLAU, M; SCHUCHARDT, U. *apud* MARTINS, L. e CARDOSO, D., 2006. p.359).



Esquema 1

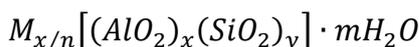
As zeólitas envolvem um número grande de minerais naturais e sintéticos que apresentam características comuns entre si. Aluminossilicatos hidratados de metais alcalinos ou alcalinos terrosos (principalmente sódio, potássio, magnésio e cálcio), tem estruturas cristalinas tridimensionais, formadas de tetraedros tipo TO_4 ($T = Si, Al, B, Ge, Fe, P, Co...$) unidos nos vértices por átomos de oxigênio, Luz (1995). No QUADRO (2.3) estão apresentadas as fórmulas químicas das zeólitas naturais mais comuns.

QUADRO 2.3
Principais zeólitas naturais.

Zeólitas	Fórmula Química
Laumontita	$Ca Al_2 Si_4 O_{12} \cdot 4H_2O$
Clinoptilolita	$(Na, K, Ca)_{2-3} Al_3 (Al, Si)_2 Si_{13} O_{36} \cdot 12H_2O$
Stilbita	$NaCa_2 Al_5 Si_{13} O_{36} \cdot 14H_2O$
Phillipsita	$(K, Na, Ca)_{1-2} (Si, Al)_8 O_{16} \cdot 6 H_2O$
Erionita	$(K_2, Ca, Na_2)_2 Al_4 Si_{14} O_{36} \cdot 15 H_2O$
Offretita	$(K_2, Ca)_5 Al_{10} Si_{26} O_{72} \cdot 30 H_2O$
Faujasita	$(Na_2 Ca) Al_2 Si_4 O_{12} \cdot 8 H_2O$
Chabasita	$Ca Al_2 Si_4 O_{12} \cdot 6 H_2O$
Natrolita	$Na_2 Al_2 Si_3 O_{10} \cdot 2H_2O$
Thomsonita	$NaCa_2 Al_5 Si_5 O_{20} \cdot 6H_2O$
Mordenita	$(Ca, Na_2, K_2) Al_2 Si_{10} O_{24} \cdot 7H_2O$
Epistilbita	$Ca Al_2 Si_6 O_{16} \cdot 5H_2O$
Analcima	$Na Al Si_2 O_6 \cdot H_2O$
Heulandita	$(Na, Ca)_{2-3} Al_3 (Al, Si)_2 Si_{13} O_{36} \cdot 12H_2O$

FONTE: FLEISCHER e MANDARINO, 1991 *apud* MENDONÇA, 2005, p. 3.

Nas zeólitas mais comuns, na fórmula, TO_4 , o T representa o Si ou o Al . A fórmula química por célula unitária é (GIANNETTO, 1989):



Onde:

M = cátion de valência n

m = número de moléculas de água

$x + y$ = número de tetraedros por célula unitária

A zeólita sintética 13X tem fórmula molecular. $Na_{86} [(AlO_2)_{86} (SiO_2)_{106}] \cdot H_2O$. A zeólita sintética 5A é representada pela fórmula molecular, $Na_{12} [(AlO_2)_{12} (SiO_2)_{12}] \cdot 27H_2O$, Magee e Sullivan (2008). O QUADRO (2.4) sumariza as principais características das zeólitas 13X e 5A.

QUADRO 2.4

Principais propriedades das zeólitas sintéticas 13X e 5A.

Característica	Zeólita 13X	Zeólita 5A
Fórmula molecular	$Na_{86}[(AlO_2)_{86}(SiO_2)_{106}] \cdot H_2O$	$Na_{12}[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}] \cdot 27H_2O$
Diâmetro dos poros	~8Å	5Å
Volume mesoporo	0,165 cm ³ /g	0,062 cm ³ /g
Volume microporo	0,17 cm ³ /g	0,176 cm ³ /g
Área superficial	571 m ² /g	571 m ² /g
Massa da amostra triturada	2,490 g	2,046 g
Massa da amostra em Pellets	2,370 g	-

FONTE: MAGEE e SULLIVAN, 2008, s.p.

2.5.1.1 Estrutura das Zeólitas

O termo zeólita refere-se aos aluminossilicatos cristalinos hidratados. Estes aluminossilicatos cristalinos apresentam canais e cavidades interconectadas de dimensões moleculares que variam entre 3 Å e 13 Å. Dentro dessas cavidades se encontram os íons de compensação, moléculas de água e outros sorbatos e sais. A FIG. (2.5) mostra um esquema simplificado das estruturas moleculares das zeólitas 13X, 5A e zeólitas Y.

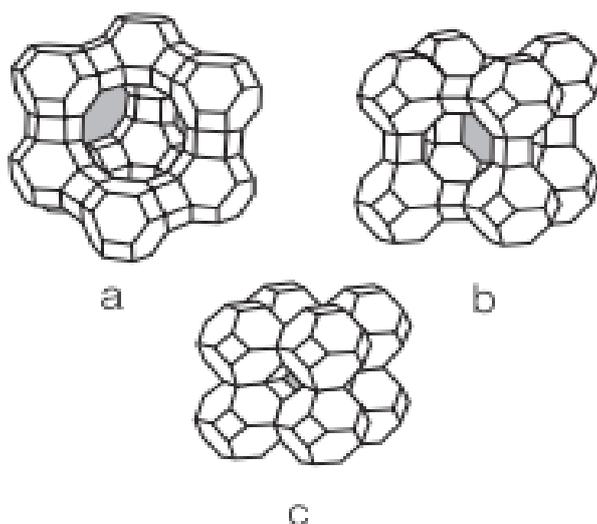


FIGURA 2.5 – Estrutura molecular das Zeólitas X, A e Y (a) estrutura das zeólitas X e Y sintéticas; (b) estrutura da zeólita A, sintética; (c) estrutura da sodalita.

FONTE – Adaptado de GIANNETTO, 1990 *apud* MASCARENHAS *et al.*, 2001, p. 26.

A zeólita Y apresenta estrutura cristalina caracterizada pela união entre tetraedros truncados e relação Si/Al acima de 1,5. Estes octaedros (conhecidos como cavidades sodalitas ou beta) são unidos por quatro de suas faces hexagonais, criando grandes cavidades chamadas supercavidades ou cavidades alfa, com diâmetro de 12,4 Å, Giannetto (1990), como mostrada na FIG. (2.6).



FIGURA 2.6 – Estrutura da Zeólita Y.

FONTE – Adaptado de JOHNSON *et al.*, 1997 *apud* MASCARENHAS *et al.*, 2001, p. 33.

As cavidades e os canais nas zeólitas garantem uma estrutura microporosa que faz com que a estrutura interna se revele extremamente grande em comparação à face externa. A alta eficiência de adsorção em zeólitas está associada com esta grande superfície interna, devido à sua estrutura cristalina ser caracterizada por cavidades largas e espaçosas, permitindo a transferência de material entre os sítios intracristalinos. No entanto, esta transferência é limitada pelo tamanho dos poros das zeólitas. Portanto, somente entram ou saem dos espaços intracristalinos as moléculas cuja dimensão é inferior a um determinado valor crítico, que varia de acordo com o tipo de zeólita. A Mordenita tem uma superfície interna de 400 m²/g e a da clinoptilolita é de 300 m²/g, os diâmetros dos poros são de 5 Å para a zeólita 5A e 7,8 Å para a zeólita 13X. O QUADRO (2.5) mostra a classificação das zeólitas quanto aos tamanhos dos poros (GIANNETTO, 1989).

QUADRO 2.5

Classificação das zeólitas quanto aos tamanhos dos poros.

Zeólita	Átomos de O que formam a abertura	Diâmetro de poro (Å)	Exemplos
Poro extragrande	18	$9 < \Theta$	MCM-9, VPI-5
Poro grande	12	$6 < \Theta < 9$	Y, β , Ω
Poro mediano	10	$5 < \Theta < 6$	ZSM-5, ZSM-11
Poro pequeno	8	$3 < \Theta < 5$	Erionita, A

FONTE – GIANNETTO, 1989 *apud* MACÊDO, 2003, p. 18.

A eficiência das zeólitas é diretamente proporcional às suas características, como alta área superficial e capacidade de adsorção, criação de sítios ativos, tais como sítios ácidos cuja força e concentração podem ser controladas, tamanho dos canais e cavidades compatíveis com a maior parte das matérias primas disponíveis na indústria e uma complexa rede de canais que lhes confere diferentes tipos de seletividade de forma (de reagente, de produto e de estado de transição).

Além dos efeitos estéricos, a seletividade para um determinado adsorbato depende também da polaridade, da susceptibilidade magnética e polarização das moléculas. As zeólitas do tipo X (Faujasita) e do tipo A, são amplamente utilizadas na indústria devido às suas estruturas cristalinas estáveis e do grande volume de seus poros (BRECK, 1974).

De acordo com os dados encontrados na literatura de diversos pesquisadores a zeólita 13X tem maior capacidade de adsorção para o CO_2 devido ao fato desta molécula ser uma molécula de diâmetro aproximadamente 3,3 Å e a zeólita possuir um diâmetro bastante maior, 5 Å para a zeólita 5A e 7,8 Å para a zeólita 13X, o que permite a captura da molécula de CO_2 , conforme esquematizado na FIG. (2.7).

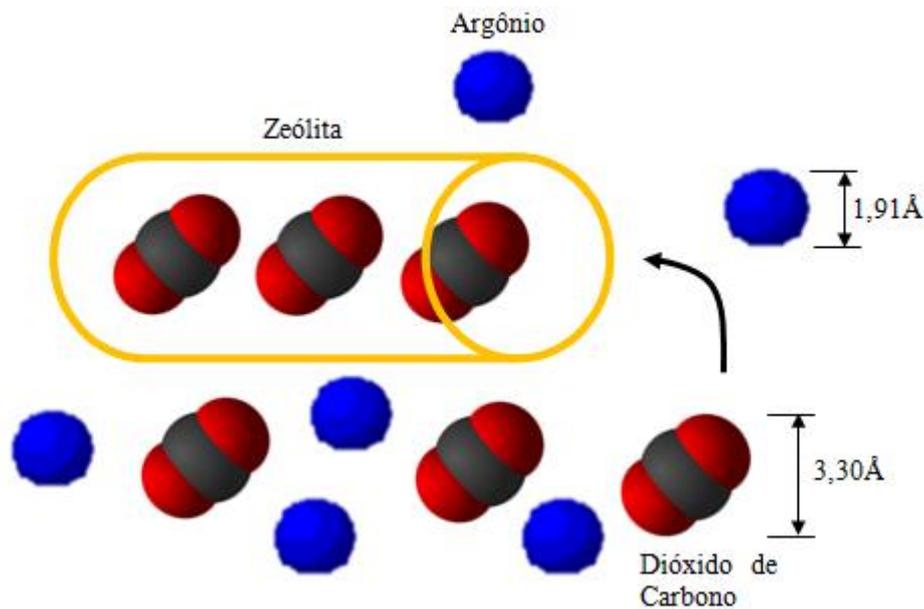


FIGURA 2.7 – Desenho esquemático da seletividade da zeólita no processo de adsorção de CO_2 .

FONTE – Figura adaptada, 2012.

A análise térmica de uma zeólita mostra um contínuo evento de perda de água com o aumento da temperatura, sendo que 80 a 90% de toda a água é perdida abaixo de 350 °C. Essa perda de água em temperatura relativamente baixa ocorre através dos canais estruturais sem o colapso da estrutura da zeólita. O colapso de toda a estrutura ocorre em temperaturas acima de 600 °C. A zeólita desidratada pode ser completamente reidratada se imersa em água (DANA, 1981).

Aguiar *et al.* (2002), enumeram as principais propriedades decorrentes das estruturas das zeólitas:

- alto grau de hidratação;
- baixa densidade e um grande volume de espaços vazios quando desidratada;
- alta estabilidade da estrutura cristalina, mesmo quando desidratada;
- propriedades de troca catiônica;
- canais de dimensões uniformes nos cristais desidratados;
- propriedades catalíticas;
- adsorção seletiva de gases e vapores.

2.5.1.2 Zeólitas Naturais: Formação e Ocorrência

As zeólitas podem ser artificiais (preparadas em laboratórios) e/ou de ocorrência natural. Os eventos geológicos em minerais tais como zeólitas foi extensivamente estudado nas últimas décadas, a distribuição e as origens dessas zeólitas foram bem estabelecidas neste período. Com os resultados das pesquisas e os diversos estudos mineralógicos foram identificadas as várias fontes de zeólitas minerais:

- 1) Síntese geotérmica e hidrotérmica: os cristais de zeólitas são resultantes da atividade hidrotérmica ou atividade de fonte quente que envolve a reação entre soluções e fluxo de lava basáltica;
- 2) Lagos alcalinos ou salinos: depósitos que resultam na alteração de sedimentos vulcânicos em tais sistemas;
- 3) Transformação de rochas vulcânicas em rochas salinas e sólidos alcalinos;
- 4) Depósitos no fundo do mar, sendo o resultado de baixa temperatura ou alteração hidrotérmica de sedimentos marinhos.

Cada tipo de zeólita natural formada nos depósitos é diretamente dependente das fontes de SiO_2 e Al_2O_3 , das características físico-químicas dos fluidos geológicos, da temperatura e do tempo de depósito (RAATZ *et al.*, 1987; FYFE *et al.*, 1989).

Segundo Jiexiang e Suren (1993) as zeólitas naturais são formadas a partir da precipitação de fluidos contidos nos poros existentes nas rochas sedimentares, tal como nas ocorrências hidrotermais, ou pela alteração de vidros vulcânicos. As condições de temperatura, pressão, atividade das espécies iônicas e pressão parcial do vapor d'água são fatores determinantes na formação das diferentes espécies de zeólitas. Existem cerca de 40 tipos de zeólitas naturais conhecidas; porém, apenas algumas espécies são amplamente utilizadas. Dentre essas se incluem: Mordenita, clinoptilolita, Heulandita, Phillipsita, Erionita e chabazita.

No Brasil, ainda, não tem notícia de depósitos de zeólitas naturais em operação comercial, apenas estudos que demonstraram impossibilidade de eventos de exploração econômica. Os diabásios e basaltos da Bacia do Paraná são muitas vezes portadores de várias zeólitas (Analcima, Chabazita, Thomsonita, clinoptilolita Natrolita, Scolecita,

Mesolita, Laumontita, Stilbita, Stellerita e Heulandita). Em basaltos, estes minerais são produzidos no interior da cavidade, enquanto nos diabásios, são localizados nas zonas de cisalhamento. A primeira ocorrência de zeólitas no Nordeste corresponde à identificação da chabazita, Heulandita, Mordenita e Stilbita nas drusas e cavidades na zona de contato dos Tactitos e Micaxistos, na Mina Verde, Currais Novos (RN). Em amostras coletadas nas fraturas do diabásio da Pedreira Brasil, município de Campinas-SP, foram identificadas, por difração de raios-X, as zeólitas Laumonita e Lenhordita (MENDONÇA, 2005).

2.5.1.3 Zeólitas Sintéticas

De acordo com Giannetto (1989) as zeólitas sintéticas são preparadas a partir de soluções aquosas saturadas de sais de aluminatos e silicatos, de composição definida, sob condições de temperatura (298 a 573 K) e pressão pré-determinadas. Fazendo variar a composição da solução (ou gel de síntese) e as condições operacionais, é possível sintetizar materiais com características estruturais e composições químicas diferentes.

Dois processos básicos que são utilizados comercialmente para a produção de zeólitas sintéticas são: a formação e cristalização do produto a partir de um hidrogel de alumínio silicatado e a recristalização do produto a partir de caulim calcinado (SNIART 1988; MURAT, 1992).

Por Nagy *et al.* (1998) a síntese de zeólita envolve a preparação de um gel homogêneo obtido combinando uma fonte de silício e alumínio, dissolvidos em água, em meio básico. Além destes compostos de base, podem ser somados elementos aditivos ao gel, notadamente cátions alcalinos. Estas combinações interferem na síntese, assim como a fonte de íons OH^- a fonte do contra-íon, e a estrutura dos agentes orgânicos ou inorgânicos que vão auxiliar na obtenção da forma final da estrutura zeolítica.

Segundo Mignoni (2012) as estruturas cristalinas com alto grau de organização, como no caso de zeólitas, tem dificuldade em se formar sem auxílio de agentes que auxiliem na formação das respectivas redes cristalinas ou redes de ligações covalentes. Costuma-se utilizar diferentes, substâncias, com diferentes modos de atuação, merecendo destaque o uso de direcionadores de estrutura e os “*templates*” (ou moldes).

Vários estudos são encontrados na literatura sobre as variáveis de síntese de zeólitas, podendo ser citados, (i) utilização de argilas e caulim, para matérias primas e fonte de alumínio e silício, (ii) utilização de $Al(NO_3)_3$ como fonte alternativa de alumínio, (iii) efeito da temperatura, (iv) da alcalinidade, (v) do tempo de cristalização e, o mais relevante, (iv) escolha do melhor direcionador de estrutura (Vários autores *apud* MIGNONI, 2012, p. 14).

Na síntese hidrotérmica de zeólitas, que é mostrada esquematicamente na FIG. (2.8), os elementos químicos *Si* e *Al*, que fazem parte da estrutura dos microporos estão inicialmente na forma de óxidos. Durante a reação hidrotérmica na presença de um agente de "mineralização" (hidróxido de metal alcalino), é formado um produto cristalino zeolítico, contendo ligações *Si – O – Al*. O tipo de ligação no produto é semelhante ao tipo de ligação presente nos óxidos dos precursores (CORMA e DAVIS, 2004 *apud* MIGNONI, 2012, p. 24).

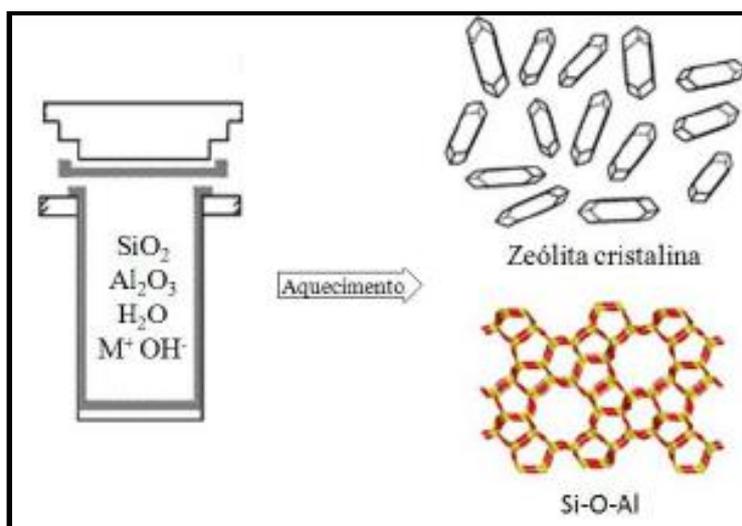


FIGURA 2.8 – Síntese hidrotérmica de zeólitas.

FONTE – CUNDY e COX, 2005 *apud* MIGNONI, 2012, p. 24.

De acordo com Barrer (1982), uma riqueza de conhecimentos sobre a síntese industrial de zeólitas gira em torno da escolha das condições precisas para otimizar o produto sintetizado. Estas considerações frequentemente influenciam a seleção dos reagentes de partida, e podem incluir óxidos simples ou hidróxidos, sílica precipitada e alumina tri hidratada. É também muito comum os reagentes apresentarem algum grau de combinação prévia, por exemplo, solução de silicato de sódio ou aluminato de sódio sólido. Estes

materiais podem apresentar facilidades de processamento e oferecer melhores vias para síntese de materiais específicos, devido à flexibilidade de escolha dos reagentes permitir o acompanhamento posterior da formação dos produtos desejados. Isto pode proporcionar benefícios cinéticos, com a nucleação preferida de uma fase sobre a outra em situações em que as composições podem cristalizar.

2.5.1.4 Aplicações das Zeólitas

Zeólitas têm sido utilizadas principalmente como adsorventes para purificação de gases e como trocadores iônicos em detergentes, mas se mostram extremamente úteis como catalisadores no refino de petróleo, na petroquímica e na síntese de produtos orgânicos, cujas moléculas possuem diâmetro cinético inferior a 10 Å, Luna (2001). O QUADRO (2.6) mostra exemplos comuns de aplicações industriais das zeólitas.

QUADRO 2.6
Aplicações das zeólitas.

Adsorção	
Purificação	Separação
<ul style="list-style-type: none"> • Abrandamento de Gases (Remoção de Enxofre do Gás Natural) • Purificação de Gases Industriais (Adsorção de CO₂ na Água) • Descontaminante Ambiental (Adsorção de NO_x e SO_x provenientes da combustão de gasolina) 	<ul style="list-style-type: none"> • Parafinas lineares/Ramificadas • Xilenos • Olefinas
Troca Iônica	Catálise
<ul style="list-style-type: none"> • Abrandamento de águas industriais e domésticas • Tratamento de despejos amoniacais • Suporte de fertilizantes e drogas medicinais • Tratamento de despejos radioativos • Tratamentos de despejos inorgânicos 	<ul style="list-style-type: none"> • Craqueamento catalítico • Hidrocraqueamento • Hidroisomerização • Transformação de metanol em combustível • Alquilação, Isomerização de aromáticos C₈ • Síntese orgânica

FONTE – GIANNETTO, 1989 *apud* MACÊDO, 2003, p. 21.

Neri (2005) estudou através de análises laboratoriais e caracterização, uma zeólita natural do Estado do Rio Grande do Norte, para separação e recuperação de CO_2 dos gases de combustão provenientes da queima de gás natural através de um sistema de "peneira molecular". O material apresentou características de uma zeólita natural "Stilbita", com características de adsorção superior ao de uma peneira molecular 5A e carvão ativado e, menos eficiente que uma peneira molecular 13X. O pesquisador conclui, em sua investigação, que a zeólita Stilbita atende ao objetivo do estudo com resultados melhores que uma zeólita 5A.

De acordo com Luz (1995) as zeólitas são muito utilizadas como catalisadores em vários processos das indústrias petroquímicas e químicas. São atualmente considerados os materiais mais promissores na pesquisa do catalisador ideal para a química contemporânea. O mecanismo deste catalisador onírico atua como uma pinça molecular, imobilizando as moléculas na posição ideal para romper somente as ligações químicas necessárias para formar o produto esperado com alta atividade e seletividade absoluta.

Igualmente à adsorção, as reações catalíticas ocorrem no interior das cavidades dos minerais do grupo das zeólitas. As mais eficazes na catálise são aquelas que têm poros de tamanho grande; entretanto, zeólitas com essa característica, tal como a Faujzita, não ocorrem na natureza em quantidade que justifique uma exploração comercial. Dessa forma, predomina nos processos industriais de catálise o uso da zeólita sintética. Historicamente, deve-se mencionar que as zeólitas sintéticas tiveram o seu primeiro uso comercial nos processos catalíticos de craqueamento de petróleo, em substituição aos catalisadores amorfos de sílica-alumina (MENDONÇA, 2005, p. 14).

Desde o tempo dos romanos, cinzas vulcânicas e rochas tufoas alteradas têm sido utilizadas para fabricação de concreto e cimento pozolânico. Ao longo da história, em muitas partes do mundo, como agregados leves de construção. No entanto, apenas nos últimos 40 anos, que as zeólitas têm vindo a ser identificadas na maioria destes materiais. Desde 1950, tem havido descobertas de centenas de jazidas sedimentares de zeólitas, motivada pelos baixos custos da mineração desses depósitos e pelo potencial uso industrial da zeólita natural, partindo das propriedades físicas e químicas de sua estrutura cristalina (MUMPTON, 1973).

Atualmente, os catalisadores zeolíticos consistem de um ácido sólido (zeólita), contendo um componente hidrogenante (*Pt*, *Pd*, etc.) e componentes (terras raras) em sua estrutura para conferir-lhes estabilidade estrutural (hidrotérmica), melhorando suas propriedades mecânicas. As zeólitas mais usadas são as Faujazita, Mordenita ou Erionita sintéticas. No entanto, ultimamente estas têm sido substituídas por zeólitas contendo alto teor de silício, como a zeólita Y desaluminizada, a ZSM-5 ou a Y ultra estável (USY) (MENDONÇA, 2005, p. 16).

As zeólitas podem ser reutilizadas para várias aplicações após sua saturação no uso industrial. Na sequência são apresentadas, em ordem de importância, as principais formas de aplicação e/ou reuso das zeólitas naturais:

2.5.1.4.1 Aplicação na Construção Civil

i) Fabricação de Blocos de rocha

As rochas piroclásticas zeolíticas possuem baixa densidade aparente, porosidade elevada e podem ser removidas ou facilmente cortadas em blocos, de modo que muitos dos templos e edifícios públicos na Europa foram construídos com rochas piroclásticas zeolíticas, isto é, tufo vulcânicos. O uso industrial da primeira zeólita foi há dois mil anos no México, pelos Maias, que utilizaram blocos de rocha, que contêm 85 a 90% de Mordenita e clinoptilolita (MUMPTON, 1973 *apud* MENDONÇA, 2005, p. 9).

ii) Fabricação de Cimento e concreto a partir de rochas vulcânicas (pozolanas)

Os primeiros a usarem rochas vulcânicas (pozolanas) foram os antigos romanos. Utilizaram matéria prima pozolânica contida nas rochas piroclásticas amarelas napolitanas, extraídas próximo a Pozzuoli na Itália. Aproximadamente 95% de zeólita natural pode ser utilizada como insumo na fabricação de cimento com 5 a 20% m/m de zeólita. Estas zeólitas conferem propriedades importantes para o concreto de cimento hidráulico, que deve se manter estável na água, em um ambiente corrosivo (The economics of zeolites, 1990, p. 23-68 *apud* MENDONÇA, 2005, p. 9).

iii) Agregados leves

Investigações conduzidas na extinta Iugoslávia (1970) demonstraram que rochas piroclásticas ricas em zeólita natural clinoptilolita, quando recozidas a temperaturas elevadas (1200–1400 °C), formam agregados de alta porosidade e de baixa densidade,

com propriedades adequadas para utilização na indústria de agregados leves (The economics of zeolites, 1990, p. 23-68 *apud* MENDONÇA, 2005, p. 10).

2.5.1.4.2 Carga na Indústria de Papel

O Japão tem utilizado a zeólita natural clinoptilolita como carga na indústria de papel, substituindo o uso tradicional de caulim devido à existência de jazidas significativas contendo tufo clinoptilolita que após a moagem e classificação resulta em um produto com pureza de 80%, com índice de abrasão inferior a 3% e um tamanho de partícula de cerca de 10 mm. O caulim é um produto de importação (JIEXIANG, 1993).

2.5.1.5 Reaproveitamento de Adsorventes Zeolíticos

O uso de zeólitas para captura de CO_2 é uma boa opção para minimizar as quantidades desse gás emitido ao meio ambiente pelos veículos automotores, entretanto, o uso em grande escala destes componentes quando não descartados de forma adequada podem representar grandes problemas ambientais. Com percepções cada vez mais severas, por parte da sociedade, para proteção do meio ambiente, as operações de descarte de resíduos tem atraído a atenção de pesquisadores e técnicos. O fato é que, em termos ambientais, o descarte inadequado de resíduos é extremamente perigoso.

Publicado por Afonso *et al.* (2004), um dos poucos estudos sobre recuperação de metais de zeólitas desativadas, estudaram a recuperação de lantanídeos (La e Sm) presentes em amostras comerciais desativadas, por meio da fusão com $KHSO_4$ (bissulfato de potássio), sob condições pré-determinadas (600 °C, 5 h). O material fundido é decomposto com água, para sequencialmente recuperar os lantanídeos e compostos de alumínio dissolvidos, com rendimentos muito elevados (> 98% m/m). A sílica (SiO_2) foi o único resíduo insolúvel do processo de fusão.

Considera-se, ainda, com ideal relevância o caso de zeólitas contendo metais nobres em sua formulação, mas estes catalisadores ainda são em grande parte limitados a pesquisas acadêmicas, Bader (1996). Dado o elevado valor desses metais e seus compostos, existe um grande interesse econômico para recuperá-los. Tal como no caso das zeólitas contendo elementos da série lantanídea, este tratamento requer a recuperação global da

zeólita desativada, assunto muito difundido na literatura. A gestão de resíduos de alumínio e silício produzido nestes procedimentos é vital para todo o processo, a compatibilidade ambiental; esses novos resíduos devem ter alguma utilidade em outros processos industriais.

O coprocessamento trata da solução mais citada pelas principais agências ambientais do mundo, Pacewska (2002), e dentro deste escopo o encaminhamento feito é o coprocessamento em cimenteiras, onde as zeólitas são adicionadas ao forno para a formação do clínquer. Nas altas temperaturas reinantes nos fornos, o carbono orgânico é eliminado e a matéria inorgânica é convertida em formas insolúveis, após o emprego do cimento produzido.

2.5.2 Carvão Ativado: Produção e Formas Físicas

O carvão ativado é um adsorvente em geral bastante eficiente, podendo ser utilizado tanto para reter compostos orgânicos voláteis e apolares, como também os polares, embora para esses últimos ocorra normalmente dificuldade para a posterior dessorção. Pode ser obtido tanto de minerais, material orgânico ou do petróleo (coque) e utilizado para múltiplos propósitos. As colunas ou tubos de adsorção contendo carvão ativado possuem certas desvantagens. A umidade do ar tende a diminuir a eficiência de coleta, enquanto substâncias co-adsorvidas podem remover por deslocamento os contaminantes de interesse. Além disso, em certos casos, os tempos de amostragem relativamente longos podem exceder o “breakthrough” do adsorvente para compostos muito voláteis (MARSH e RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006).

Carvão ativado é derivado de duas etapas principais: a carbonização pela pirólise da matéria a ser ativada e a ativação em si mesma. A carbonização significa o tratamento térmico (pirólise) da matéria em atmosfera inerte em temperatura acima de 473 K. É uma etapa de preparo do material em que se removem componentes voláteis e gases leves (CO , H_2 , CO_2 e CH_4), produzindo uma massa fixa de carbono e uma estrutura porosa primária que favorece a ativação posterior. O rendimento e a qualidade do produto carbonizado são determinados por parâmetros como: a taxa de aquecimento, a temperatura final, o fluxo de gás transportador e a natureza da matéria-prima empregada (CLAUDINO, 2003).

O carvão ativado é um dos adsorventes mais usados para a remoção de impurezas do gás e do líquido, devido à sua elevada capacidade de adsorção. Estes materiais possuem uma estrutura porosa bem desenvolvida e uma alta capacidade de adsorção está relacionada essencialmente com distribuição do tamanho de poros, área superficial e volume de poros. A presença de microporos influencia substancialmente as suas propriedades de adsorção porque a quantidade de material recolhido nos macroporos é insignificante em comparação com os microporos (SOARES, 1998).

O interesse sobre o carvão ativado cresceu muito após a Primeira Guerra Mundial, onde o mesmo foi usado contra gases tóxicos. Até o final da guerra, pesquisadores desenvolveram importantes aplicações para o carvão ativo, tais como recuperação de solventes, extração de benzeno de fabricação de gases e eliminação de odor. O carvão ativado ou ativo é um material carbonáceo poroso, fabricado a partir dos mais diversos tipos de materiais orgânicos, por processo de pirólise e ativação. O esquema da FIG. (2.9) mostra a diferença entre o carvão ativado e o carvão comum.



FIGURA 2.9 – Vista em corte do carvão ativado.

FONTE – Revista Meio Filtrante. Ano VIII – Edição nº 39 – Julho/Agosto 2009, p. 1.

2.6 Teoria de Formação de CO_2 em Motores de Combustão Interna

Com a possibilidade de redução na produção mundial de petróleo, o Brasil, com a Política Energética Brasileira intensificou as investigações de combustíveis alternativos para substituição da gasolina, derivado do petróleo, criando o programa Proálcool, com uma grande infraestrutura de produção e distribuição do álcool etílico hidratado

combustível (AEHC), o etanol. Entre 1977 e 1979 houve uma expansão na produção de etanol combustível para que o mesmo complementasse a necessidade de combustíveis pelos veículos automotores leves. No Brasil utilizam-se como combustíveis: a gasolina com 22%, em volume, de etanol anidro (AEAC) e álcool etílico hidratado combustível (AEHC), são compostos orgânicos com características físico-químicas próprias TAB. (2.3). O etanol retira uma quantidade de calor da vizinhança duas vezes maior que a gasolina, devido ao seu calor latente de vaporização ser superior ao da gasolina. Sob baixas temperaturas, esta característica dificulta a partida dos motores movidos a etanol. Sua combustão e o teor de emissões de monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos (HC), óxidos de nitrogênio (NO_x) e aldeídos regulados na exaustão são diferentes da gasolina. A combustão do etanol combustível em motores de combustão interna dos veículos automotores, quando não é completa, libera na exaustão concentrações mais elevadas de aldeídos e álcoois, com características tóxicas nocivas aos seres vivos e intensa atividade fotoquímica (AMARAL, 2000).

TABELA 2.3

Características físico-químicas da Gasolina 22% AEAC e do Etanol hidratado.

Parâmetros (Valores médios)	Gasolina com 22% de AEAC	Álcool Etilico Hidratado (93,2 INPM)
Densidade absoluta (kg/l)	0,74	0,81
Poder calorífico inferior (kJ/kg)	39329,6	24978,5
Relação A/F estequiométrica	13,07:1	8,70:1
Fórmula química	$C_{6,39}H_{13,60}O_{0,61}$	$C_2H_{6,16}O_{1,08}$
Teor de carbono (% massa)	76,7	50,59
Teor de hidrogênio (% massa)	13,6	12,98
Teor de oxigênio (% massa)	9,7	36,42
Teor de enxofre (% massa)	0,09	0
Temperatura de autoignição (°C)	400	420
Ponto de ebulição (°C)	40 a 220	78
Calor latente de vaporização (kcal/kg)	105	237
Octagem RON	-	106
MON	80	87
Pressão de vapor (bar)	27,5	29
Razão de compressão	8 a 10,5:1*	10,5 a 13:1*
Velocidade da chama laminar (m/s)	0,30**	0,42**

* Estes valores dependem do tipo de motor e da geometria da câmara de combustão.

** Valores típicos

Fonte: AMARAL, 2000, p.3.

2.6.1 O Processo de Combustão

A combustão como fonte de energia térmica é utilizada por diferentes dispositivos para as mais complexas tarefas. Em motores de combustão interna do tipo Otto (gasolina, etanol e gás natural), o combustível é misturado com o ar antes da ignição, caracterizando uma combustão de chama pré-misturada. Como cada combustível necessita de condições diferentes de combustão, é necessário entender como essas condições influenciam a emissão de CO_2 , pois isso é fundamental para a caracterização quantitativa de gases emitidos pela queima de combustíveis, gasolina e etanol (SALES, 2001).

Na combustão é necessário que haja a interação entre o combustível a ser queimado e um composto comburente, normalmente o gás oxigênio proveniente do ar atmosférico. A composição do ar atmosférico em base molar é aproximadamente 20,949% de oxigênio, 78,087% de nitrogênio, 0,929% de argônio e quantidades traço de outros compostos. Nos processos de combustão que envolve o ar, o argônio e os demais gases que aparecem em pequenas quantidades são comumente desprezados e o ar, é considerado como sendo composto de 21% de oxigênio e 79% de nitrogênio, em volume. Quando essa hipótese é feita, o nitrogênio é chamado de “nitrogênio atmosférico”. O nitrogênio atmosférico possui um peso molecular 28,16 kg/kmol (considerando o argônio), enquanto o nitrogênio puro tem um peso molecular de 28,016 kg/kmol. Essa distinção não é pertinente para o processo ocorrido nos motores de combustão interna; assim, considera-se que a concentração de 79% corresponde ao nitrogênio puro (COSTA, 2007).

A hipótese que ar é constituído por 21% de oxigênio e 79% de nitrogênio, em uma base volumétrica, conduz à conclusão de que para cada mol de oxigênio estão envolvidos $79,0/21,0 = 3,762$ mols de nitrogênio. A quantidade mínima de ar que fornece o oxigênio suficiente para a combustão completa dos elementos do combustível que podem oxidar é chamada de “ar teórico”. Quando se consegue combustão completa com o ar teórico, os produtos resultantes não incluem o oxigênio molecular. Na prática, sabe-se que a combustão completa não é conseguida, a menos que a quantidade de ar fornecida seja um pouco maior do que a quantidade de ar teórica necessária (COSTA e VALLE, 2013).

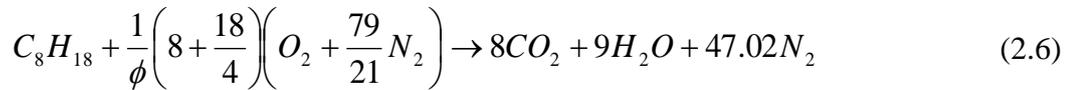
De acordo com a Lei de Conservação da massa ou Lei de Antoine Laurent Lavoisier (1743 – 1794), enunciada no final do século XVIII “*numa reação química que ocorre em ambiente fechado, a massa total antes da reação é igual à massa total após a reação*”. Isto é, num processo de combustão o núcleo atômico dos átomos não sofre alteração por fatores externos. Os fenômenos relacionados à mudança da estrutura nuclear dos átomos são chamados “*fenômenos nucleares ou radioativos*”

2.6.2 A Combustão Estequiométrica do Iso-octano e Etanol

A gasolina, um dos produtos mais importantes obtidos a partir do refino do petróleo é uma mistura de aproximadamente 40 tipos de hidrocarbonetos diferentes. Os hidrocarbonetos que constituem a gasolina em quantidades mais significantes possuem de 4 a 12 carbonos em suas estruturas, com predominância do n-heptano (C_7H_{16}) e do 2,2,4-trimetil pentano (C_8H_{18}), também conhecido como iso-octano. Para “medir” a qualidade da gasolina, utiliza-se o chamado *índice de octanagem*, baseado na resistência do fluido à compressão. Essa grandeza mede a resistência da mistura gasolina e ar à autoignição quando submetida à compressão, baseando-se, para isso, em dois componentes da gasolina: o normal heptano (n-heptano) e o iso-octano (2,2,4-trimetil pentano) (HEYWOOD, 1988).

Dentre os componentes fracionados da gasolina, como o n-heptano resiste menos à autoignição pela compressão, foi-lhe atribuído o valor de índice de octanagem zero. Ao 2,2,4-trimetil pentano (iso-octano), composto com maior resistência à compressão, foi atribuído o valor 100 de octanagem ou 100 octanas. A cada diferente mistura desses dois compostos, podemos atribuir um índice de octanagem obtido dos valores mencionados. Portanto, determina-se a qualidade da gasolina comparando a resistência à autoignição pela compressão da mistura gasolina e ar com a resistência à autoignição pela compressão da mistura de n-heptano com 2,2,4-trimetil-pentano e ar. Se a mistura gasolina mais ar suportar, por exemplo, uma compressão equivalente a uma mistura de 20% de n-heptano e 80% de 2,2,4-trimetil-pentano com ar, diz que essa gasolina apresenta *octanagem* de 80 octanas. O índice de octanagem não indica a quantidade de n-heptano e 2,2,4-trimetil-pentano da gasolina, mas apenas o *comportamento* da gasolina em comparação a estes dois componentes (HEYWOOD, 1988).

Representando fórmula química da gasolina pura por C_8H_{18} (iso-octano) sua reação de combustão estequiométrica com ar pode ser escrita conforme a EQ. (2.6):

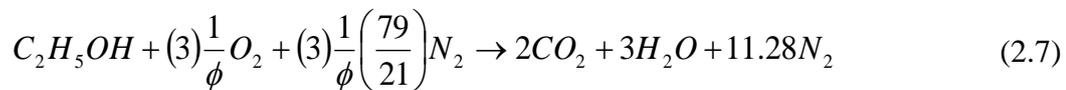


Em que:

ϕ = fi, razão Ar e Combustível

Assim, pode-se estimar a quantidade de dióxido de carbono, CO_2 , que poderá ser produzido com a combustão completa do iso-octano. Pela EQ. (2.6) tem-se 8 x 44 kg de CO_2 = 352 kg de CO_2 por 114 kg de iso-octano. Sendo a massa específica do iso-octano igual a 0,75 kg/L, Perry e Chilton (1973), tem-se 352 kg de CO_2 por 152 litros de iso-octano, ou seja, 2,315 kg CO_2 por litro de iso-octano.

Para o etanol combustível (C_2H_5OH), a reação de combustão estequiométrica com ar é:



Nesse caso, 2 x 44 kg de CO_2 = 88 kg de CO_2 por 46 kg de etanol. Sendo a massa específica desse combustível igual a 0.79 kg/L, Russomano (1987), tem-se 88 kg de CO_2 por 58,2 litros de etanol, isto é, 1,512 kg CO_2 por litro de etanol.

No estado anidro, o álcool etílico é miscível com gasolina (iso-octano), o que permite o uso em automóveis de uma mistura que reduz o consumo de gasolina. Essa redução tem variado ao longo dos anos entre 20% e 25%, em base volumétrica. Um automóvel que circula 10.000 km por ano, com gasolina contendo 22% de álcool etílico e um consumo médio de 10 km por litro, emitirá a seguinte taxa anual de CO_2 :

$$(0,78 \times 2,315 + 0,22 \times 1,512) \left(\frac{kg CO_2}{L} \right) \times 10000 \frac{km}{ano} \times \frac{1 \text{ litro}}{10 \text{ km}} \times \frac{1}{1000} \frac{L}{litro} = 2,14 \frac{tCO_2}{ano} \quad (2.8)$$

Pela EQ. (2.8) vê-se que um veículo que circule modestamente em relação aos padrões nacionais, 10.000 km/ano, poderia produzir uma quantidade de 2.14 toneladas de CO_2 anualmente para a atmosfera (COSTA e VALLE, 2013).

Os mecanismos completos da oxidação de combustíveis hidrocarbonados e oxigenados, podem ser vistos detalhadamente conforme trabalho publicado por (COSTA, 2007).

2.7 Estado da Arte

A primeira década do século XXI é marcada pela inovação tecnológica, principalmente, no setor energético nacional, e pelo contínuo aprimoramento dos processos de conversão da energia em formas variadas de produção de trabalho. Neste período o conhecimento científico tecnológico permite a alimentação do sistema industrial em crescimento pelo petróleo e pelos combustíveis alternativos (etanol, GNV e biodiesel), com os veículos automotores ocupando um espaço significativo na estrutura econômica mundial. Diante da perspectiva de que o aumento nas emissões de CO_2 durante este século possa resultar em uma elevação significativa da temperatura do ar global com as resultantes modificações do clima, os governos nacionais e outras organizações têm debatido sobre como as emissões futuras podem ser minimizadas, deixando margem, entretanto, para que possa haver crescimento econômico (IPCC, 2014).

Diversos setores industriais têm se dedicado aos estudos e métodos para captura e armazenagem de CO_2 por meio de adsorção em colunas de leito fixo, entretanto, o setor automobilístico tem seu foco sobre desenvolvido de combustíveis alternativos e tecnologias para minimizar o consumo de combustíveis. Neste setor, não existe relatos na literatura, com a aplicação de tecnologia para captura e armazenagem de dióxido de carbono, CO_2 , como meio de mitigação deste gás pelos veículos automotores. Diante da falta de referências aplicadas ao setor automobilístico e o ineditismo deste trabalho, são citados como uma fundamentação teórica concisa a aplicação das principais técnicas nos diferentes setores que necessitam empregar formas eficazes para mitigar as emissões de CO_2 . O intuito é estender uma técnica que está dando certo em outros setores para o setor da mobilidade urbana (COSTA e VALLE, 2013).

Com a preocupação global sobre as mudanças climáticas, a comunidade internacional se organizou para se atingir metas unificadas em relação aos gases de efeito estufa (GEE). O primeiro passo foi a criação da Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudanças Climáticas (CQNUMC) na ECO-92, no Rio de Janeiro (RJ). Cujo objetivo era reunir os países em um esforço conjunto para estabilizar as concentrações atmosféricas de gases de efeito estufa em níveis ambientalmente seguros, implicando em mudanças dos padrões climáticos globais. A Convenção entrou em vigor em 1994 e, atualmente, tem 192 países signatários. Entre os seus princípios, o principal é das “responsabilidades comuns, porém diferenciadas”. Na prática, todos os países devem reduzir suas emissões de gases de efeito estufa, mas que os países desenvolvidos, devem tomar a iniciativa na redução das emissões. Inclusive, dando suporte financeiro e tecnológico aos países em desenvolvimento. O Brasil se apresenta como um protagonista bastante ativo nas negociações internacionais, sendo o primeiro a ratificar a Convenção do Clima em 1994 e, recentemente, assumiu metas voluntárias de redução de emissões de GEE (REVISTA INICIATIVA VERDE, 2014).

O Protocolo de Quioto é o primeiro acordo internacional que visa impor limites de emissões de GEE aos países desenvolvidos ou industrializados. O Protocolo foi assinado em 1997 e ratificado em 2005. Essas reduções de GEE devem ser dentro das fronteiras nacionais dos países. Porém, existe um mecanismo de flexibilização: o Mecanismo de Desenvolvimento Limpo (MDL). Pelo MDL, os países podem financiar projetos de redução de GEE dentro dos países em desenvolvimento sem metas de redução de GEE e importar essas reduções certificadas para as suas contabilidades nacionais. Como a atmosfera é uma só, uma redução obtida no Brasil, financiada pelo Japão terá o mesmo efeito global no esforço de redução de emissões. (REVISTA INICIATIVA VERDE, 2014).

Diante da perspectiva de que o aumento nas emissões de CO_2 durante este século possa resultar em uma elevação significativa da temperatura do ar global com as resultantes modificações do clima os governos nacionais, e outras, organizações tem debatido sobre como as emissões futuras podem ser minimizadas, deixando margem, entretanto, para que possa haver crescimento econômico. O aquecimento global é uma realidade e a contribuição do ser humano é fundamental na ocorrência de fenômenos das mudanças climáticas. São necessárias ações em escala global imediatamente (IPCC, 2014).

Para atingir a meta desejada pela Conferência das Nações Unidas sobre as Mudanças Climáticas de 2015 (COP 21, do inglês *Conference of the Parties*) em Paris, de um aumento de 2 °C até 2100, seria necessário zerar as emissões de gases de efeito estufa (GEE), ou seja, a queima de combustíveis fósseis precisaria se reduzir a quase zero e as energias renováveis teriam que assumir um papel fundamental e preponderante na matriz energética mundial. O aquecimento é certo e irreversível, tem ocorrido e continuará a acontecer até que uma ação imediata, mais que urgente, ocorra em escala global (IPCC, 2014).

O relatório do IPCC (2014) apresenta quatro cenários, FIG. (2.10), projetados da mudança de temperatura na superfície da Terra. Os cenários são chamados de “Representative Concentration Pathways” (RCPs): RCP2.6, RCP4.5, RCP6.0 e RCP8.5. Eles se referem à quantidade de energia absorvida pelos gases de efeito estufa (GEE). O RCP8.5 é o pior cenário, projetado para situação em que nenhuma medida seja tomada. O cenário projetado em RCP2.6 é o de menor dano, em que o comprometimento para evitar o aquecimento global seria máximo.

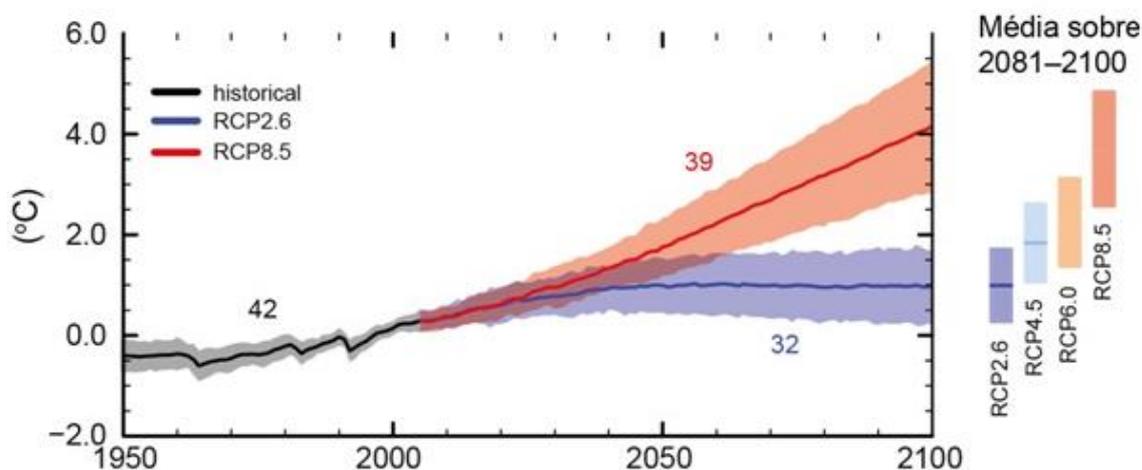


FIGURA 2.10 – Cenário projetado da mudança de temperatura na superfície da Terra.

FONTE: IPCC, 2014.

No cenário mais brando (RCP2.6), mudanças de hábitos e introdução de novas tecnologias poderiam resultar na estabilização ou até redução nas concentrações de GEE. Este cenário assume que a humanidade desenvolverá tecnologias que removeriam ativamente GEE da atmosfera. Neste cenário utópico, o aumento de temperatura até

2100 não chegaria a um grau Celsius. Já no pior cenário, o RCP8.5, o aumento poderia chegar em média a quase 4 °C (IPCC, 2014).

As emissões de dióxido de carbono, CO_2 , pelos veículos automotores é exaustivamente estudada no âmbito de eficiência energética veicular e, não se tem estudos na literatura sobre a captura de CO_2 em sistemas veiculares. A literatura dedicada a este tema é bem desenvolvida para emprego em usinas termelétricas, siderúrgicas, celulose, tratamento de efluentes e resíduos, na indústria petrolífera, dentre outros. O desenvolvimento deste sistema para veículos é fundamental para reduzir os níveis de sua emissão em função de parâmetros geométricos e de funcionamento do motor, permitindo os ajustes corretos do seu sistema de gerenciamento. Assim, consegue-se definir a melhor região de trabalho do motor para o menor nível de emissões de CO_2 , ao mesmo tempo atentando para evitar perda de desempenho. O desenvolvimento e aplicação de sistemas de captura de CO_2 nos veículos automotores, além de contribuir para diminuição da emissão de gases de efeito estufa possibilitam a obtenção de cotas de créditos de carbono devido à redução na emissão desse gás na atmosfera.

Em linhas gerais esta revisão bibliográfica foi planejada para atender uma questão específica que é a análise do melhor método de captura e adsorção de gases de efeito estufa (CO_2) e gases precursores, produzidos a partir de combustíveis fósseis e oxigenados nos motores de combustão interna empregados nos veículos automotores de tecnologia “*Flex Fuel*”. Sobre esta questão, a revisão bibliográfica mostrou que o método de captura e adsorção de gases em coluna de leito fixo, nunca fora aplicado em veículos automotores do ciclo Otto ou Diesel, bem como para os veículos “*Flex Fuel*”, tecnologia de motores especificamente aplicada no Brasil. Este fato torna o trabalho inédito, representando a primeira tentativa de análise e aplicação de uma metodologia de redução dos gases de efeito estufa pela captura de CO_2 por adsorção aplicada na exaustão de veículos automotores. Independentemente dos índices de redução obtidos com a metodologia proposta neste trabalho, a pesquisa realizada abre precedentes para um aperfeiçoamento da metodologia envolvendo novos materiais adsorventes, novos métodos de adsorção, novos métodos de captura, melhores métodos de adaptação da coluna de leito fixo e uma nova alternativa para redução das emissões veiculares.

Na sequência é apresentada a metodologia proposta no desenvolvimento do trabalho.

3 METODOLOGIA

3.1 Delineamento da Pesquisa

Para atingir os objetivos propostos, a partir das informações contextualizadas na revisão bibliográfica, é necessária à utilização de métodos explícitos e sistemáticos para identificar, selecionar e analisar os dados obtidos. A metodologia para a construção dos resultados envolve o estudo de adsorventes, gases de efeito estufa e gases precursores (histórico, fontes, dispersão e concentração); disposições legais (Legislação e medidas de controle, nacionais e internacionais); emissões veiculares (tipo, gases emitidos e seus efeitos, fatores que influenciam na emissão); procedimentos a serem aplicados nos ensaios e por fim, procedimento estatístico para tratamento dos dados.

Na FIGURA (3.1) está representado o fluxograma de execução dos ensaios e testes de forma cronológica. O fluxograma mostra o caminho percorrido para atingir os objetivos desta pesquisa. Assim, avança-se na definição da infraestrutura para realização dos ensaios, definindo-se o instrumental necessário, alocação de recursos temporais, veículo e local para a execução dos testes. Após definição da infraestrutura, com base na literatura, especifica-se os adsorventes que são utilizados, bem como, os critérios para a caracterização dos diferentes materiais zeolíticos empregados nas colunas de leito fixo propostas para mitigação dos gases de efeito estufa dos veículos automotores.

Tendo as zeólitas caracterizadas química e fisicamente, segue para um detalhamento da estrutura que o laboratório de emissões deve oferecer para realização dos ensaios de emissões. Definido a estrutura do laboratório, inicia-se a preparação e execução dos ensaios de emissões veiculares concluindo com a metodologia dos testes estabelecida para ensaios de emissões e consumo veicular. A preparação dos ensaios envolve os seguintes procedimentos: diagnóstico do veículo para verificar se este se encontra em suas condições originais; calibração e verificação dos equipamentos; instalação da instrumentação necessária no veículo e realização do ensaio em dinamômetro de chassi. A metodologia finaliza com a análise dos resultados através de uma adequada técnica estatística obtendo os valores referenciais dos níveis de poluentes emitidos pelo veículo.

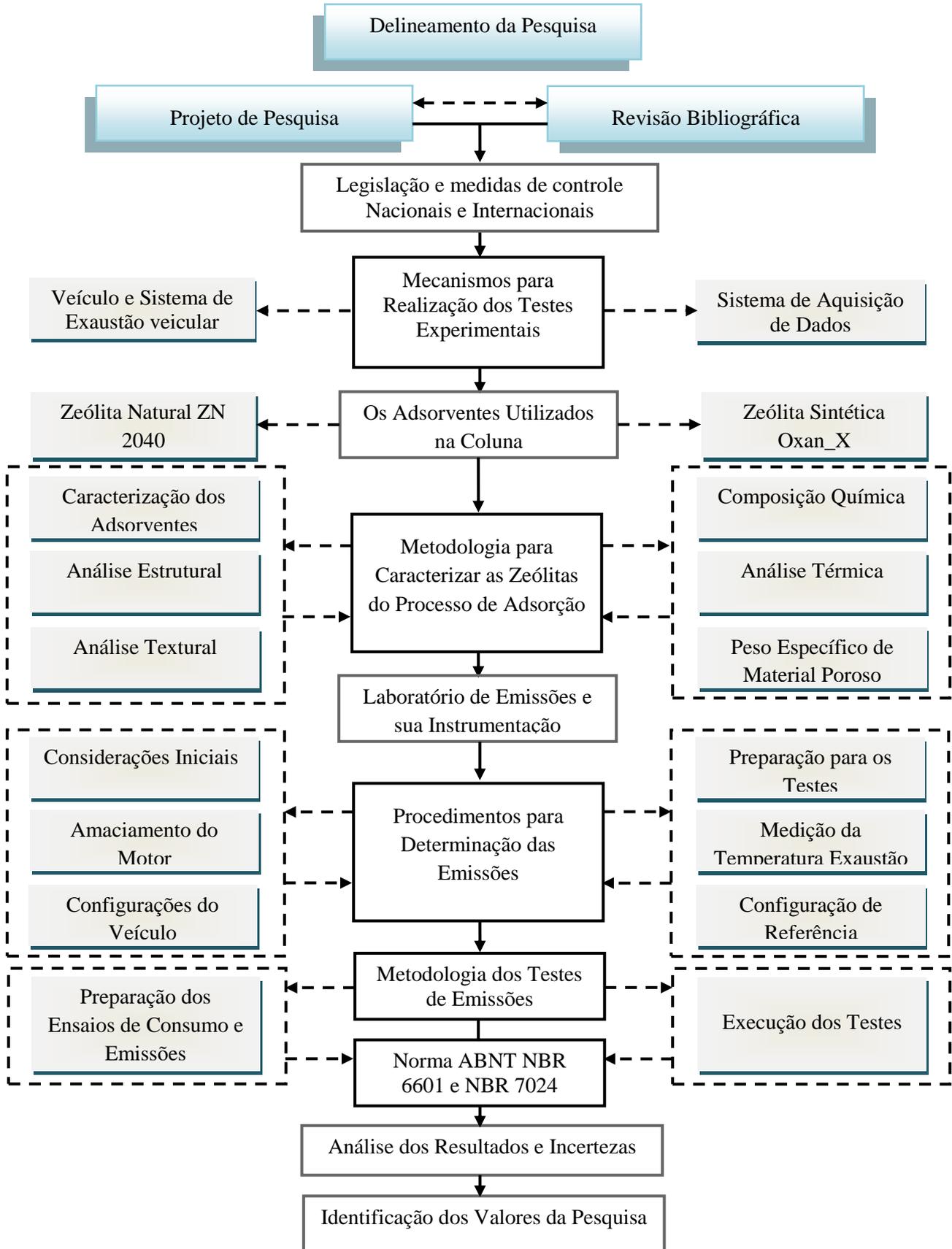


FIGURA 3.1 – Fluxograma do delineamento da metodologia proposta.

Na sequência do texto, cada tópico indicado no fluxograma é descrito em detalhes, representando as etapas da metodologia proposta.

3.2 Legislação e Medidas de Controle Nacionais e Internacionais

No Brasil não existe Lei que regulamenta as emissões de CO_2 por veículos automotores, mas, na União Europeia existe uma proposta de regulamento do Parlamento Europeu e do Conselho, de 19 de dezembro de 2007, que define normas para emissões de CO_2 por veículos comerciais ligeiros. A proposta fixa limites médios de emissões de CO_2 aos fabricantes para atingir um objetivo médio de 130 g de CO_2 por quilômetro (130 g CO_2 /km) para automóveis novos homologados na União Europeia (EU). O limite de emissões é determinado em função da massa do veículo. O nível de emissões de CO_2 é medido de acordo com o Regulamento (CE) n.º 715/2007 relativo à homologação de veículos no que tange às suas emissões.

3.3 Mecanismos para Realização dos Testes Experimentais

Os testes são realizados com o auxílio de um aparato experimental que inclui equipamentos, aparelhos, laboratórios e instrumentos para medições e análises dos materiais e das emissões veiculares, frente à instalação da coluna de adsorção de CO_2 e gases precursores de efeito estufa no sistema de exaustão do veículo.

3.3.1 Definição do Veículo Utilizado nos Experimentos

Foi utilizado para os testes de emissões um veículo de produção comercial, Fiat Idea versão Attractive 1.4 8V EVO Flex Fuel 5 Portas, cedido pela Fiat Automóveis SA. A geometria do sistema de exaustão que facilita a montagem da coluna de leito fixo, foi fator determinante na escolha deste veículo para realização dos ensaios. Além da relação peso/potência abranger a grande gama de veículos comercializados mundialmente.

O QUADRO (3.1) mostra as características gerais do veículo utilizado nos testes experimentais, enfatizando os dados necessários para execução dos ensaios de emissões em rolo dinamométrico.

QUADRO 3.1

Características gerais do veículo Idea.

Veículo Idea Attractive 1.4 8V Flex Fuel Câmbio Mecânico			
Motor		Consumo de Combustível	
Versão	Fire 1.4 EVO	Ciclo urbano NBR 7024 (litros/100 km)	8,47G // 12,2E
Velocidade Máxima (km/h)	159,0	Ciclo estrada NBR 7024 (litros/100 km)	6,37G // 9,1E
Aceleração 0-100 km/h (s)	14,8	Ciclo combinado (litros/100 km)	7,5G // 10,8E
Catalisador	Sim	Capacidade Tanque (litros)	48
Dados Coast Down (Declarado PBEV)		Aerodinâmica	
Massa STD A (kg)	1223,5	Área frontal (m ²)	2,4377
Classe de Inércia (kg) NBR 6601	1361,0	Coefficiente de arrasto (C _x)	0,373
F0 (N) // F2 (N/(km/h)²)	177,66 // 0,0469	Entre eixos e Altura CG (mm)	2510 // 570
Prr40 // Prr80 (kW)	3,8 // 14,4	Pneus (Circunferência 1895 mm)	195/60 R15

FONTE – Ficha técnica FIAT, 2012. s. p.

No QUADRO (3.2), são apresentadas as características de torque, potência, cilindrada, taxa de compressão, etc, do motopropulsor do veículo.

QUADRO 3.2
Características técnicas do motopropulsor do veículo.

Motopropulsor		
Parâmetros		Características
Nº de Cilindros		4 em linha
Posição dos cilindros		Transversal
Cilindrada total		1368 cm ³
Cilindrada unitária		342 cc
Pistão (Diâmetro x Curso)		72 x 84 mm
Ciclo		Otto 4 tempos
Taxa de compressão		10,35 ±0,15:1
Potência máxima E22		58,84 kW @ 5500 rev/min
Torque máximo E22		119,7 Nm @ 2250 rev/min
Potência máxima E100		59,57 kW @ 5500 rev/min
Torque máximo E100		121,6 Nm @ 2250 rev/min
Regime de marcha lenta		900 ±50 rev/min.
Fase de distribuição	Admissão início	6° DPMS
	Admissão término	48° DPMS
	Exaustão início	40° APMS
	Exaustão término	2° DPMS
Ignição		Eletrônica digital incorporada à injeção
Injeção		Eletrônica sequencial indireta ME7.9.9
Avanço estático		6° ± 3° a 900 ±50 rev/min.
Filtro de óleo		full flow pressão > 0,7 bar marcha lenta
Velas de abertura dos eletrodos		0.8 ±0,05 mm

FONTE – Catálogo comercial Fiat Automóveis SA, 2012. s. p.

O veículo possui transmissão mecânica de tração dianteira com características técnicas conforme descrito no QUADRO (3.3).

QUADRO 3.3

Características técnicas da transmissão mecânica do veículo.

Transmissão e Dados Gerais		
Relação de transmissão	1ª M	4,273 (47/11)
	2ª M	2,238 (47/21)
	3ª M	1,444 (39/27)
	4ª M	1,029 (35/34)
	5ª M	0,872 (34/39)
	Ré	3,909 (43/11)
	DIF	4,400 (66/15)
Pneu	195/60 R15	
Pressão enchimento	29lb/pol ² (Dianteira e Traseira)	
Peso nominal	1223,5 kg	
Capacidade de carga	400 kg	
Relação peso/potência	20,79 kg/kW a Gasolina	
	20,54 kg/kW a Etanol	

FONTE – Catálogo comercial Fiat Automóveis SA, 2012. s. p.

3.3.2 Descrição do Sistema de Exaustão do Veículo

A linha de escapamento do veículo inicia-se no motor e se estende até a parte posterior do veículo, sem estar visível. Juntos, os elementos que constituem a linha de escapamento têm cerca de três (3) metros. Sua forma varia em função da motorização e do tipo do veículo. Serve para canalizar e dissipar o gás produzido na queima do combustível dentro da câmara de combustão. A mistura ar/combustível queimada é recolhida pelo coletor do escapamento, depois conduzida na direção do duto de expansão, do abafador de ruído, atenuando as emissões térmicas, o nível sonoro e a concentração de gases poluentes.

Na FIGURA (3.2) é mostrado o conjunto de escapamento do veículo composto por: coletor integrado ao conversor catalítico de três vias, tubo dianteiro, abafador de ruído intermediário, tubulação intermediária e abafador de ruído posterior. Essas peças são interligadas, formando o sistema de exaustão do veículo. Sua função é filtrar e reduzir as emissões dos gases quentes produzidos na combustão do motor, controlar seu ruído e

para que não haja poluição ambiental. Neste trabalho o abafador de ruído posterior irá funcionar, também, como uma Coluna de Leito Fixo de Fluxo Horizontal, tendo seu interior o preenchimento com material adsorvente para captura seletiva de dióxido de carbono (CO_2) e gases precursores de efeito estufa, dos gases de exaustão.

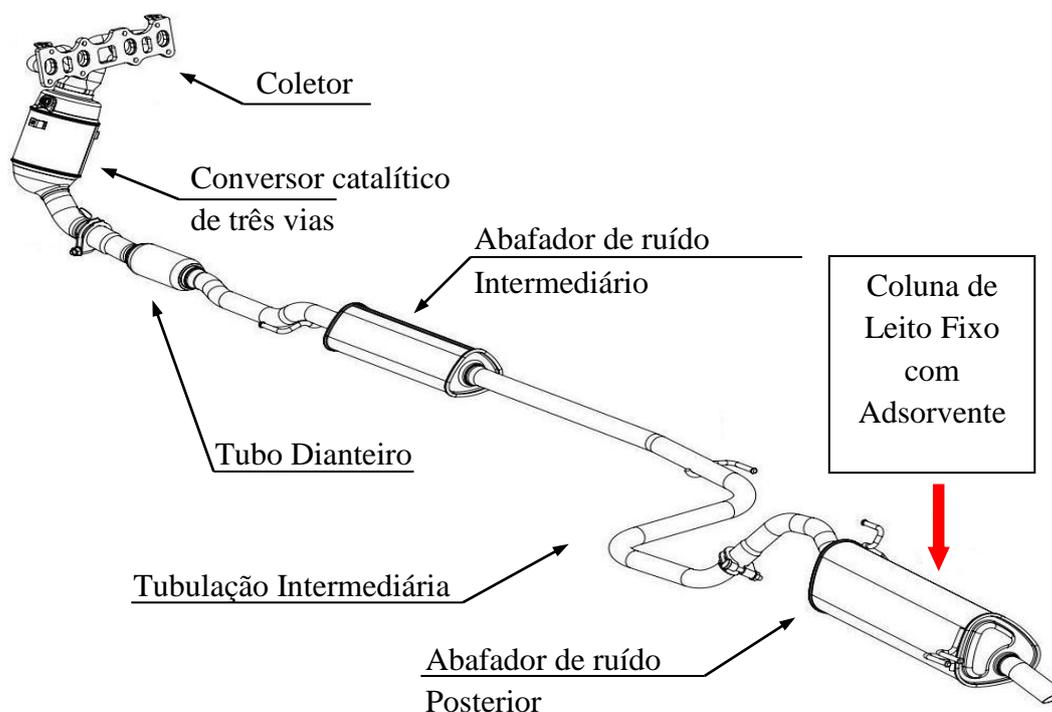


FIGURA 3.2 – Sistema de exaustão veicular completo.

O sistema de escapamento serve para canalizar, resfriar e eliminar os gases de emissões produzidos durante a combustão, além de ter função de atenuar/eliminar os ruídos. As principais partes do sistema de escapamento têm as seguintes funções:

- Coletor: é conectado diretamente ao motor. Sua função é coletar os gases de emissões e encaminhar estes, para o conversor catalítico de três vias, parte seguinte do sistema. Os gases podem atingir temperaturas em torno de $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ na entrada do coletor.
- Conversor catalítico de três vias: possui em seu interior material cerâmico cuja função é transformar através de reação química os gases de emissões poluentes em compostos não contaminantes.

- Tubo dianteiro: receptor dos gases eliminados pelo conversor catalítico e exerce a função de canalizador, redutor e resfriador dos gases de emissões.
- Abafador de ruído intermediário: redutor do nível sonoro, velocidade, temperatura e pressão dos gases de exaustão.
- Tubulação intermediária: canaliza, resfria e reduz velocidade dos gases de exaustão.
- Abafador de ruído posterior: Conjunto tubular metálico com repartição interna denominada caixa ressonadora que recebe os gases de exaustão para redução final do nível sonoro. Neste trabalho, atua também como filtro de gases de exaustão. É neste componente da linha do escapamento que será construído a Coluna de Leito Fixo de Fluxo Horizontal através do preenchimento do compartimento de ressonância posterior, com adsorventes para retenção de parte dos gases de emissões.

O sistema de escapamento possui três funções fundamentais: Proteção do meio ambiente, contribuindo com a redução dos poluentes; Conforto acústico, reduzindo os prejuízos sonoros internos e externos; Atuação do motor, contribuindo com a melhora da potência, torque e consumo.

3.3.3 Sistema de Aquisição de Dados do Veículo

O veículo possui uma central eletrônica que controla o sistema de injeção/ignição. O sistema de aquisição dos dados da central eletrônica do veículo é composto de um cabo serial que interconecta o computador portátil a central eletrônica. O cabo fica conectado a um sistema de processamento dos sinais gerados na central eletrônica, possibilitando a visualização dos parâmetros medidos e o armazenamento dos mesmos. Este procedimento é possível devido a um Software (Dianalyzer) específico instalado em um microcomputador conectado ao sistema de processamento para registrar os parâmetros como rotação, temperatura do ar e pressão no coletor de admissão, temperatura da água do motor e tempo de injeção de combustível. Estes dados foram monitorados para garantir o regime de funcionamento do veículo no período dos testes de emissões.

3.4 Os Adsorventes Utilizados na Coluna

Os adsorventes utilizados para a formação da Coluna de Leito Fixo, montada no abafador de ruído posterior do veículo, foram:

- Zeólita natural ZN 2040 (Zeocel Clinoptilolita) – Fornecedor Indústrias Celta Brasil Ltda.;
- Zeólita sintética Oxan_X – Fornecedor Oxanyl Raos Produtos Químicos;

As zeólitas utilizadas são dois materiais distintos por possuírem características de adsorção semelhantes e formas de obtenção singulares, um é extraído diretamente na natureza e utilizado *in natura* o outro é um material sintetizado em laboratório. A escolha da zeólita sintética Oxan_X se deu a partir da investigação bibliográfica mostrar que esta zeólita é um adsorvente com características de adsorção seletivas para o CO_2 quando empregada em processos de captura e adsorção de CO_2 . A zeólita natural ZN 2040 foi escolhida por ser um material que além de ser encontrado em abundância na natureza, é um material que reúne características superficiais adequadas para adsorção de gases de efeito estufa em colunas de leito fixo.

3.4.1 Zeólita Natural ZN 2040 (Zeocel Clinoptilolita)

Produto fornecido pela Indústria Celta Brasil LTDA, de nome comercial CELGAS ZN 2040 (2,0 a 4,0 mm), identificado pelo código interno ZN102P2040 Lote 102821 com data de beneficiamento em 03/2012, de nome técnico é Zeocel Clinoptilolita, FIG. (3.3).



FIGURA 3.3 – Fotografia da zeólita natural ZN 2040 (Clinoptilolita).

É uma zeólita natural formada a partir da precipitação de fluidos contidos nos poros existentes nas rochas sedimentares, tal como nas ocorrências hidrotermais, ou pela alteração de vidros vulcânicos. As condições de temperatura, pressão, atividade das espécies iônicas e pressão parcial do vapor d'água são fatores determinantes na formação dessas zeólitas e de diferentes outras espécies de zeólitas (Jiexiang, 1993). O QUADRO (3.4), apresenta os dados fornecidos no certificado do fornecedor da composição química, quanto à análise quantitativa por espectrometria de fluorescência de raios-X.

QUADRO 3.4

Composição química da zeólita natural ZN 2040 (Clinoptilolita).

Fórmula Molecular Geral [(Na, K, Ca)₂₋₃Al₃(Al, Si)₂Si₁₃O₃₆ · 12H₂O]	
Composição Química	Concentração (%)
SiO ₂	68,0
TiO ₂	0,37
Al ₂ O ₃	12,0
MgO	0,80
CaO	2,98
Na ₂ O	1,00
K ₂ O	1,43
Fe ₂ O ₃	1,11
P ₂ O ₅	0,03
H ₂ O	3,44
Perda ao Fogo	11,28

FONTE – Laudo 17023 Celta Brasil, 2011.

Os dados apresentados de acordo com o Laudo de Certificação do fornecedor do material, apresentam uma incerteza de $\pm 1\%$ na composição química. A temperatura de secagem de 110 ± 5 °C e a temperatura de perda ao fogo igual a 950 ± 50 °C. As principais características, físico-químicas da zeólita natural ZN 2040 fornecidas no Laudo de certificação do produto estão sumarizadas no QUADRO (3.5).

QUADRO 3.5

Propriedades físico-químicas da zeólita natural ZN 2040 (Clinoptilolita).

Parâmetros	Característica
Estado Físico	Sólido
Granulometria	2,0 a 4,0 mm
Capacidade de troca catiônica (CTC)	1,57 meq/g
Ponto de fusão	1300 °C
Densidade aparente	0,98 g/cm ³
Peso específico	2,1 g/cm ³
pH	7,6
Forma	Prismática
Cor	Verde pistache
Odor	Inodoro
Solubilidade	Insolúvel
Reações perigosa	Produto Inerte

FONTE – Laudo 17023 Celta Brasil, 2011.

A escolha da zeólita natural ZN 2040 (Clinoptilolita) como um dos materiais a ser utilizado neste trabalho, se dá, pelo fato de ser um material natural, de grande abundância na natureza que não necessita de processos químicos ou físicos para sua ativação. Sua preparação por processos unitários de granulometria é de baixo custo, o que o torna acessível para usos em grandes escalas. Além das suas características seletivas em correntes gasosas a altas temperaturas.

3.4.2 Zeólita Sintética Oxan_X

A zeólita sintética, FIG. (3.4), é um produto fornecido pela Oxanyl Raos Produtos Químicos LTDA, de nome comercial Peneira Molecular Oxan_X, identificado pelo N° CAS: 11113-61-4. Uma zeólita sintética composta, de alumínio silicato hidratado com estrutura aberta, termicamente estável, sintetizada em meio alcalino, com porosidade do material de 9 Angstroms (0.9 nm) adsorve moléculas desta dimensão e exclui as moléculas de diâmetro cinético maior. Sua fórmula química molecular típica é $[Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot (2,8\text{\AA} \pm 0.2) SiO_2 \cdot (6 - 7) H_2O]$.



FIGURA 3.4 – Fotografia da zeólita sintética Oxan_X.

As principais características físico-químicas da zeólita sintética Oxan_X descritas na Ficha de especificação técnica do fornecedor do produto, estão apresentadas no QUADRO (3.6).

QUADRO 3.6

Propriedades físico-químicas da zeólita sintética Oxan_X.

Fórmula Molecular Geral $[Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot (2,8\text{Å} \pm 0.2) SiO_2 \cdot (6 - 7) H_2O]$

Parâmetros	Característica
Estado Físico / Forma	Sólido // Esférico
Diâmetro em milímetros da esfera	0,5 a 1,0 mm – 2,0 a 3,0mm
Adsorção estática da água	% em peso – 21
Adsorção estática de CO ₂	% em peso – 25
Densidade aparente	0,73 g/cm ³
Perda por atrito	% em peso - < 9
pH	(Disperso em água solução 1%) 10 - 12
Quilograma de ruptura da esfera	0,9
Cor	Amarelo claro (Várias matrizes)
Odor	Inodoro
Solubilidade	Insolúvel
Reações perigosa	Produto Inerte

FONTE – Ficha de especificação técnica Oxanyl Raos (EL.08.02.C2), 2011.

3.5 Metodologia para Caracterizar as Zeólitas do Processo de Adsorção

A determinação de parâmetros de superfície dos materiais adsorventes, naturais ou sintéticos porosos é fundamental para conhecer, modelar e otimizar os processos de adsorção em colunas de leito fixo (sistema semi contínuo) ou em batelada. Os principais parâmetros são: a composição química, estrutura cristalina, a área superficial específica, o tamanho e volume dos poros do material.

Vários modelos permitem interpretar dados de sorção de gases e fornecem informações únicas sobre amostras sólidas. Modelos de adsorção física são os mais utilizados. Entre eles destaca-se o modelo de BET - Brunauer, Emmet e Teller (1938 *apud* Suzuki, 1990), ou ainda Teoria de Adsorção Multimolecular, o mais popular na avaliação de áreas superficiais; o modelo de Langmuir, ocasionalmente utilizado para avaliação da área superficial total e o modelo de Dubinin-Radushkevich (DR) que fornece avaliação da área superficial total e volume dos microporos para materiais microporosos (faixa $\Theta_m < 2\text{nm}$, classificação IUPAC).

3.5.1 Caracterização dos Adsorventes

As técnicas aplicadas para caracterização dos materiais adsorventes (zeólitas) foram determinadas em função da aplicação das zeólitas como peneira molecular no sistema de exaustão de veículos automotores. Em princípio, todos os métodos utilizados para a investigação de sólidos podem ser usados para as zeólitas, entretanto, o delineamento de técnicas adequadas reduz a execução de ensaios laboratoriais.

A caracterização dos adsorventes empregados neste trabalho foi realizada através dos seguintes ensaios: Espectrometria de Fluorescência de Raios-X para análise da composição química, Difração de Raios-X (DRX), que permite o estudo da estrutura cristalina, Análises Térmicas por Termogravimetria TGA (Thermogravimetric analysis), DTA (Differential thermal analysis). Distribuição de Tamanho de Partículas (DTP), por Malvern (Analisador de Partícula por Difração Laser), que permite conhecer a distribuição dos tamanhos das partículas, Medida de Fisissorção de N_2 , que determina a área superficial com a utilização de um Analisador de área superficial (Adsorptômetro) marca Quantachrome instruments, modelo NOVA 1000, Picnometria por intrusão de

água para determinar o peso específico de materiais porosos. As análises foram realizadas nos laboratórios de Físico-Química no ICEX Instituto de Ciências Exatas – Departamento de Química - Laboratório de Raios-X do DEMET, no INCT - ACQUA Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Recursos Minerais, Água e Biodiversidade do Laboratório de Processamento Aquoso e Caracterização de Sólidos Particulados do DEMET – Departamentos de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG. Os ensaios de Espectrometria de Fluorescência de Raios-X no Laboratório de Materiais da FCA – Fiat Chrysler Automobiles.

3.5.1.1 Composição Química dos Adsorventes por Espectrometria de Fluorescência de Raios-X

As análises dos elementos químicos e suas quantidades presentes nos adsorventes, zeólita natural ZN 2040 e zeólita sintética Oxan_X, foram realizadas por espectrometria de fluorescência de raios-X (XRF). As determinações foram realizadas no Laboratório de Materiais e Análise Química da FCA – Fiat Chrysler Automobiles do Departamento de Engenharia de Materiais, por um espectrômetro de fluorescência de raios-X por energia dispersiva, da marca SHIMADZU modelo EDX-720 que permite determinar quantitativamente os elementos presentes nas amostras empregadas na coluna de leito fixo de fluxo horizontal para adsorção de CO_2 e gases precursores de efeito estufa, veicular. As seguintes condições de operação do equipamento foram selecionadas: tensão do tubo de 50 keV (Ti a U) com corrente no tubo de 70 μA ; colimador de 10 mm; tempo real de integração de 300 s; tempo morto do detector de 40 e 39%, sob vácuo e detector de $Si(Li)$ refrigerado com nitrogênio líquido.

A técnica de fluorescência de raios-X é não-destrutiva para todos os tipos de amostras. Esta técnica utiliza sinais de raios-X para excitar uma amostra desconhecida. Os elementos presentes emitem seus raios-X característicos e o EDX (Energia Dispersiva de XRF) detecta estes raios-X e, qualitativamente, determina quais elementos estão presentes no material. O EDX é um sistema XRF de energia dispersiva, conhecido como EDS (Espectroscopia de Energia Dispersiva). Isto significa que os raios-X são detectados através de um detector (semicondutor), o qual permite análises simultâneas multielementar. Uma fonte de radiação X para ionizar os níveis internos dos átomos

constituintes da amostra por efeito fotoelétrico é utilizada. Na reorganização do átomo e regresso ao estado fundamental, estes átomos liberam o excesso de energia através da emissão de um fóton X, de energia igual à diferença de energia de ligação dos níveis entre os quais se deu a transição. Esta radiação é característica do elemento. A detecção e análise deste espectro permite a identificação e quantificação dos elementos constituintes da amostra.

3.5.1.2 Análise Estrutural por Difração de Raios-X

A caracterização por Raios-X (DRX) é uma ferramenta utilizada para caracterizar materiais cristalinos que possuem arranjo atômico de maneira periódica e tridimensional. Cada átomo do sólido contribui para o espectro de difração obtido. É uma técnica importante na pesquisa e no desenvolvimento de materiais com estrutura porosa. A estrutura cristalina das zeólitas foram analisadas por um Difrátômetro de raios-X PANalytical modelo EMPYREAN, equipado com tubo de anodo de cobre, utilizando radiação $CuK\alpha$ e monocromador com intervalo angular entre $3,03^\circ$ e $89,97^\circ$, passo angular de $0,06^\circ$ e tempo de contagem de 10 s.

A metodologia de análise é baseada na comparação dos valores de distâncias Inter planares e das intensidades dos picos nos difratogramas das amostras analisadas com o padrão do banco de dados PDF-2 Release 2010 do ICDD – International Centre for Diffraction Data e o software X'Pert HighScore versão 2011. As análises foram realizadas no Laboratório de Raios-X do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – DEMET da Universidade Federal de Minas Gerais UFMG. As amostras sólidas são fragmentadas para serem analisadas, isto é, passam pelo processo de cominuição para redução do tamanho das amostras que serão analisadas no aparelho de Raios-X.

3.5.1.3 Análise Térmica (Termogravimetria)

As análises térmicas foram realizadas por técnicas simultâneas: Termogravimetria (TGA) em que a propriedade de medida é a massa, Análise térmica diferencial (DTA), cuja propriedade de medida é temperatura e Calorimetria exploratória diferencial (DSC), que a propriedade de medida é a entalpia, para determinar as transformações

físico-químicas em função da temperatura. Os seguintes equipamentos foram utilizados para realização dos ensaios: Termobalança Shimadzu-TGA50H, Termobalança Netzsch – STA409EP, Calorímetro Diferencial Shimadzu -DSC50, Analisador Termomecânico Shimadzu-TMA50, Analisador DTG–60 Shimadzu simultâneo TG/DTA.

As curvas termogravimétricas e suas respectivas derivadas foram obtidas em um Analisador termogravimétrico DTG–60 da Shimadzu simultâneo TG/DTA em atmosfera de N_2 com fluxo de 100 ml min^{-1} , usando uma massa de 2,125 mg da zeólita natural ZN 2040 e 1,642 mg da zeólita sintética Oxan_X, sob razão de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, na faixa de temperatura de 20 a $650 \text{ }^\circ\text{C}$.

As análises foram realizadas no ICEX UFMG – Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais no Laboratório de Análise Térmica do Departamento de Química (Lab. SL. 143 – Prédio Principal DQ).

3.5.1.4 Análise Textural – Estudo das Isotermas de Adsorção/Dessorção de Nitrogênio – Método BET

A caracterização textural é determinada pela área superficial específica, volume específico de poros, porosidade e tamanho dos poros, usando o método de BET – Brunauer-Emmett-Teller (1938 *apud* Suzuki, 1990) ou ainda, a Teoria de Adsorção Multimolecular. Estes parâmetros foram determinados a partir de isotermas de equilíbrio de sorção de nitrogênio líquido a 77 K (ponto de ebulição do nitrogênio a pressão atmosférica) com a utilização de um Analisador de área superficial (Adsorptômetro), marca Quantachrome instruments, modelo NOVA 1000 capacidade para uma faixa de $10^{-8} P/P_0$ ($N_2/77 \text{ K}$) sobre a superfície das amostras. As isotermas de adsorção e dessorção foram obtidas utilizando o analisador de área superficial de adsorção e distribuição de tamanhos de poros através da adsorção – condensação de gás nitrogênio (N_2). As amostras foram preparadas sob vácuo a uma temperatura de $250 \text{ }^\circ\text{C}$ para remoção de substâncias adsorvidas na superfície das amostras e posteriormente pesadas e, então, levadas ao equipamento.

Estas análises foram realizadas no INCT - ACQUA Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Recursos Minerais, Água e Biodiversidade do Laboratório de

Processamento Aquoso e Caracterização de Sólidos Particulados, DEMET da Universidade Federal de Minas Gerais UFMG.

3.5.1.5 Peso Específico de Material Poroso

Ensaio para determinar o peso específico das zeólitas, utilizando a técnica do Picnômetro com intrusão de água foram realizados no ICEx UFMG – Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais no Laboratório de Físico-Química do Departamento de Química (Lab. 2003 – Prédio Anexo I). A técnica com picnômetro consiste na determinação do peso específico de um sólido através de medições exatas de massas e volumes relativos em temperaturas controladas e, instrumentação calibrada. O peso específico das zeólitas foi determinado utilizando os seguintes instrumentos: Picnômetro de 50 ml; Balança de precisão Shimadzu AY 220 Máx. 220 g/min. 0,01 g com Resolução 0,0001 g; Béquer 250 ml, Termômetro com encaixe para Picnômetro; Água destilada; Papel absorvente; Conta-gotas e; Amostras sólidas, toda vidraria do fabricante Vidrolabor. A montagem da bancada para determinação do peso específico dos materiais porosos pela técnica de picnometria está representada na FIG (3.5).



FIGURA 3.5 – Bancada para determinação do peso específico.

FONTE – Fotografia do autor, 2013. Laboratório Físico – Química ICEx – UFMG.

As medições, de volume e massa, ocorreram nas temperaturas entre 24 °C e 26 °C, em que a densidade relativa da água nesta faixa de temperaturas são: 0,9972 g/cm³ a 24 °C, 0,9970 g/cm³ a 25 °C e 0,9967 g/cm³ a 26 °C, antes das medições as amostras ficaram

por 20 minutos em repouso para estabilização de temperatura e penetração de água nos interstícios dos sólidos.

3.6 Laboratório de Emissões e Instrumentação

As determinações das emissões foram realizadas no Laboratório de Emissões do Centro de Inovação e Tecnologia SENAI/FIEMG – Campus CETEC, FIG. (3.6), equipado com:

- Dinamômetro de chassi;
- Analisadores de gases;
- Sistema de Amostragem por Volume Constante (AVL);
- Driver-Aid;
- Câmara para armazenagem de combustível;
- Calibrador de vazão do tipo Elemento de Fluxo Laminar (LEF);
- Sistema de CFO (*Critical Flow Orifice*) e;
- Estrutura informatizada com Hardwares e Softwares que viabilizam a interface e transferência em tempo real dos resultados.



FIGURA 3.6 – Fotografia da vista geral do Laboratório de Emissões.

O dinamômetro de chassi com rolos de diâmetro de 48 polegadas, elétrico, marca Schenck, modelo EMDY 48, FIG. (3.7), utilizado, possui uma unidade elétrica de absorção de potência para simular as condições de carga do veículo (potência resistiva).



FIGURA 3.7 – Fotografia do Dinamômetro de chassi marca Schenck EMDY 48.

A potência resistiva no rolo do dinamômetro é determinada a partir da inércia equivalente das áreas frontais de referência, da conformação da carroceria, das protuberâncias do veículo (Retrovisores, Maçanetas, Para-brisa, Tomadas de ar, Lokari, Dam, Aerofólios, Grade frontal, etc) e do tipo de pneus. O dinamômetro de chassi simula, também, a inércia equivalente do veículo através de um conjunto de massas de inércia que são acoplados ao eixo do rolo que reproduzem um efeito dinâmico equivalente à massa de inércia do veículo em movimento linear. O dinamômetro de marca Schenck é de rolos duplos com diâmetro nominal igual a 1220 mm e, potência de 190 kW.

3.6.1 Registro e Processamento dos Dados

O valor da velocidade no dinamômetro é medido por meio de um gerador de pulsos incremental capaz de reconhecer o sentido de rotação. A aceleração é formada pela diferenciação do sinal da velocidade da máquina CA (Corrente Alternada) e usado para todos os outros cálculos e simulação de inércia. O valor real da força de tração é

registrado pela célula de carga e digitalizado no amplificador de medição. A transmissão destes resultados é realizada digitalmente. A medição da distância é derivada dos sinais de pulso vindo do gerador incremental de pulso. Quatro medições independentes de distância podem ser realizadas simultaneamente. Em cada nova partida a medição de distância automaticamente é reconfigurada como zero. Pode ser medido o tempo que a bancada leva para cobrir 20 intervalos diferentes de velocidade. Estes intervalos podem se sobrepor e as medições podem ser realizadas durante os períodos de aceleração e desaceleração. Se um intervalo for repetido, a nova medição substitui a antiga. A resolução de tempo é de 10 ms.

3.6.2 Simulação da Inércia Veicular no Dinamômetro de Chassi

Ajusta-se a inércia do dinamômetro de chassi com a finalidade de que este corresponda ao peso real do veículo. A inércia a ser simulada, mostrada na EQ. (3.1), é multiplicada pelo sinal da aceleração com a finalidade de ter o ponto de ajuste da força de tração demandada. A simulação de estrada é realizada conforme a seguinte equação:

$$F_t = F_{tg} + F_0 + F_1 v + F_2 v^{n_d} + I_W^* \frac{dv}{dt} \quad (3.1)$$

$$F_{tg} = g \cdot P_W \sin(\alpha) \quad (3.2)$$

$$I_W = P_W - I_{bd} \quad (3.3)$$

Os dados para simulação da inércia veicular no dinamômetro de chassi estão apresentados no QUADRO (3.1).

3.6.3 Sistema para Análise da Composição de Gases

Na determinação das emissões foram utilizados: sistema de análise de gases marca Pierburg AG, modelo AMA 4000 I, fabricado em 2001, composto por um Detector por Ionização de Chama FID 4000 lc, Pierburg (THC : < 1000 ppmC3, dew point < 30 °C), para medição de hidrocarbonetos totais (THC), Cromatógrafo gasoso FID 4000 lcg, Pierburg (CH_4 : < 3000 ppmC1, dew point < 30 °C), para medição hidrocarboneto

metano (CH_4), Analisador por absorção de raios infravermelhos não dispersivos IRD 4000 lc, ABB Automation Products (CO - 0 a 2500 ppm; CO_2 - 0 a 20% vol), para medição de monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO_2), Analisador por luminescência química CLD 4000 lc, Pierburg (NO_x : < 1000 ppm; dew point < 55 °C), para medição de óxidos de nitrogênio (NO_x), Divisora de gases PGD 2000, LN Industries SA e Conversor de NO_x PNG 2000, Pierburg (NO_2 : 0 a 1000 ppm). As amostras de ar de diluição e do gás de escape diluído, armazenadas no sistema de amostragem, são analisadas após o término do ciclo de emissões percorrido pelo veículo.

3.6.4 Sistema de Amostragem de Gases

A FIGURA (3.8) ilustra, de forma detalhada, os principais módulos da bancada para as determinações das emissões. É mostrado o esquema da montagem e distribuição dos equipamentos utilizados para a análise das emissões veiculares, concentração de CO_2 e dos gases precursores de efeito estufa, no laboratório de emissões do CETEC. Desde o dinamômetro de rolo, passando pela coleta/diluição dos gases de emissões conduzidos até os analisadores e, finalizando com os registros dos dados das análises.

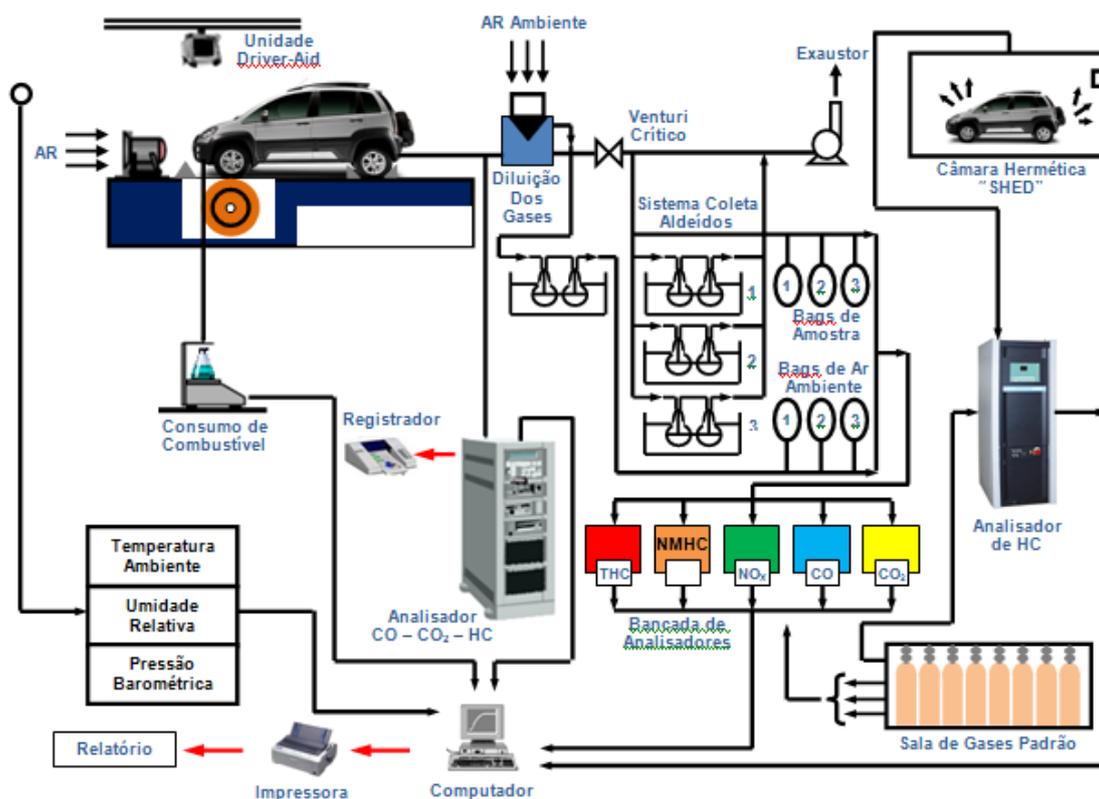


FIGURA 3.8 – Esquema do dinamômetro de chassi, analisador de gases e amostrador de gases no laboratório de emissões.

Na FIGURA (3.8) a amostragem dos gases é realizada pela medição das massas reais dos gases de emissões produzidos na queima do combustível que são liberados pela exaustão do veículo. O sistema de amostragem por volume constante, marca Pierburg, modelo CVS-CFV 30WT 3D formado por: Venturis de 6, 9 e 12 m³/min.; Quatro pares de bags; Sistema de trocador de calor no duto dos gases de exaustão com unidade de controle de temperatura GWK; Logotherm, modelo teco wdc 100.18; Sistema de coleta dos gases de exaustão, filtragem do ar ambiente e diluição. O volume total da mistura gás de exaustão/ar diluição é medido, e uma parte deste volume é coletada continuamente para análises. Os bags, fabricados de material específico, são responsáveis pela coleta de amostras para o ar de diluição e para os gases de emissões diluído, sem que haja alterações de composição das amostras armazenadas.

3.6.5 Sistema para Medição de Vazão

A medição da vazão de combustível foi feita mediante a utilização de um conjunto de equipamentos composto por: calibrador de vazão do tipo Elemento de Fluxo Laminar

(LFE) marca Meriam Instrument e um sistema de CFO (*Critical Flow Orifice*) marca Pierburg AG. Este conjunto permite a determinação da vazão de combustível para cada situação da etapa experimental.

O Elemento de fluxo laminar (LFE) Meriam é um medidor de baixas vazões de gás de 0,2 SCCM até 2250 SCFM. Os resultados são precisos e repetitivos com os resultados calibrados. O fluxo de abertura de 20:1 ou superior e o diferencial de pressão gerado é quase linear para o fluxo. Essa combinação faz do LFE (Elemento de Fluxo Laminar) uma ótima opção para medição de fluxo de gás e aplicações de controle de fluxo na determinação das emissões. Os dispositivos do sistema de verificação de vazamento, tipo CFO (*Critical Flow Orifice*), são projetados para verificar a densidade de um caminho de gás do escapamento até o sistema CVS (Amostrador de Volume Constante) ou de uma câmara SHED. O Elemento de Fluxo Laminar (LFE) é utilizado para a calibração do fluxo crítico de fluxo de massa em venturis de um CVS.

3.6.6 Ventilação Frontal do Veículo – Ventilador Axial

Os testes no dinamômetro de chassi são uma simulação do veículo em movimento, em circuito urbano e estrada, por isto é necessário que também seja simulado o arraste de ar que atua sobre a parte frontal do veículo, pois este é um auxiliar no resfriamento dos componentes motor e tomada de ar do veículo. Nestas condições o ar é admitido na temperatura de rodagem simulada do veículo. O ventilador utilizado é um ventilador axial portátil modelo Mancooler. Este ventilador fica posicionado na frente do veículo. O ventilador é acionado pelo controlador do dinamômetro de chassi e exige ar livre de poeira. Possui um motor elétrico trifásico 220/380/440 volts e um variador de frequência, mediante o qual pode-se salvar os dados da velocidade instantânea do veículo, já que a velocidade do ventilador é a velocidade do veículo no dinamômetro.

3.6.7 Conjunto para Monitoramento dos Dados

O sistema de monitoramento de dados é composto de um computador, uma unidade eletrônica que faz a interface com a central de ignição/injeção eletrônica e o equipamento de medição da razão de equivalência da mistura ar/combustível, de marca Horiba. O computador recebe e registra as informações fornecidas pela central de

ignição/injeção eletrônica dos parâmetros de funcionamentos medidos pelos sensores e aos comandos de saída por ela gerenciados. O computador também registra o sinal proporcional à mistura ar/combustível fornecido pelo equipamento de medição.

3.6.8 Instrumentação para Medição da Temperatura dos Gases de Combustão

Para medição da temperatura foi utilizado Termopar Tipo K (Cromel – Alumel). Instrumento utilizado para fazer medições de temperatura dos gases de combustão do veículo por ser um instrumento que pode ser utilizado em atmosferas inertes e oxidantes. Pela sua alta resistência à oxidação é utilizado em temperaturas superiores a 600 °C, e ocasionalmente em temperaturas abaixo de 0 °C. Não deve ser utilizado em atmosferas redutoras e sulfurosas. Em altas temperaturas e em atmosferas pobres de oxigênio ocorre uma difusão do cromo, provocando grandes desvios da curva de resposta do termopar. Este último efeito é chamado "*green - root*". O termopar tipo K cromel – alumel, é formado por termoelemento positivo (KP): Ni90%Cr10%, termoelemento negativo (KN): Ni95%Mn2%Si1%A12%, faixa de utilização: -50 °C a 1300 °C, f.e.m. produzida: -6,458 mV a 48,838 mV. Faixa de Medida entre -50 °C e +1300 °C (-58 °F ~ +2372 °F). Precisão de $\pm 0,4\%$ Leit. ou $\pm 1,1$ °C.

3.7 Procedimentos para Determinação das Emissões

3.7.1 Considerações Iniciais

No sistema de exaustão foram instalados termopares tipo K na entrada e na saída do abafador de ruído posterior para levantar a temperatura dos gases de emissões na região onde está instalado o adsorvente. Um sensor lambda instalado na saída da tubulação de exaustão logo na entrada do catalisador do veículo fornece dados sobre a razão ar/combustível. Um sistema de aquisição de dados é utilizado para controlar a ignição e tempo de injeção e para a aquisição de dados de temperatura, velocidade rotacional do motor, tempo de injeção e pressão na admissão. Os testes ocorrerão em um mesmo veículo após amaciamento do motor, com diferentes adsorventes montados no abafador de ruído posterior, formando a coluna de leito fixo para captura de dióxido de carbono (CO_2) e gases precursores de efeito estufa.

3.7.2 Preparação para os Testes

Todos os testes ocorrem após uma preparação prévia do veículo. Inicialmente o veículo novo foi submetido a rodagem de 3000 km para amaciamento do motor. A rodagem foi realizada em centro urbano na cidade de Belo Horizonte – MG – Brasil e, em estrada na BR 381, cidade de Igarapé – MG – Brasil. Concluído o amaciamento foi realizado a medição de temperatura na linha do sistema de escapamento do veículo, a fim de garantir que a temperatura máxima dos gases no sistema de exaustão, não fossem superiores aos suportados pelos materiais da coluna de leito fixo que foram utilizados. Após concluída a rodagem e levantamento de temperatura, o veículo passou por uma revisão (alinhamento, balanceamento, troca de óleo, troca de filtros, água, etc) e é conduzido ao Laboratório de Emissões onde foram preparados e substituídos o abafador de ruído posterior (Coluna de Leito Fixo de Fluxo Horizontal) para realização dos ensaios de consumo de combustível e determinação das emissões veiculares.

3.7.2.1 Amaciamento do Motor

O amaciamento do motor é o momento necessário para que os componentes de um motor busquem a melhor adaptação entre si através do desgaste por atrito inicial, isto irá garantir que as peças móveis montadas no motor veicular se adaptem umas às outras através do desgaste inicial em conjunto pelo funcionamento do motor. Por mais que a tecnologia atual produza peças melhores, com rugosidades ínfimas em seus acabamentos superficiais, ainda assim não se pode dizer que o ajuste entre todas as peças seja rigorosamente perfeito. O amaciamento do motor é realizado de maneira gradativa e suave para que todas as peças móveis em contato sofram um desgaste lento e uniforme, em condições de baixa vibração. O amaciamento ocorrerá em duas etapas distintas: primeiro sob baixas rotações e depois se amacia em altas rotações. O amaciamento gradual garante que o processo transcorra com o menor nível de vibração possível. Quando realizado após o correto amaciamento em baixa rotação, o amaciamento em alta rotação ocorre com um nível de vibração muito menor que quando é realizado desde o princípio, o que desgasta menos as peças e garante melhor desempenho e amoldamento dos conjuntos.

Os procedimentos para amaciamento do motor são:

- Na partida, sem acelerar, deixe que o motor trabalhe uns 10 segundos antes de arrancar. É o tempo necessário para circulação do óleo e lubrificação das peças antes do movimento do veículo.
- Acelere gradualmente para pré-aquecer o motor por pelo menos mais 30 segundos antes de engatar a primeira marcha. Isto vale para toda a vida útil do automóvel.
- Após o aquecimento inicial, movimente o veículo com aceleração lenta (aproximadamente 8% de pedal) para que a bomba de óleo promova lubrificação de anéis, pistões e cilindros.
- Faça os primeiros 500 km de amaciamento com, no máximo, 50% da capacidade de carga nominal do veículo, em área urbana, explorando toda uma gama de variações de velocidade de giros do motor, sem grandes cargas.
- Entre 500 km e 1000 km, faça o ciclo estrada da seguinte maneira: na quarta marcha, acelere até atingir 90 km/h, tire o pé do acelerador, deixe cair a velocidade até 50 km/h e torne a acelerar até os 90 km/h. Repita esta operação acelerando moderadamente nas primeiras dez vezes e com firmeza (rapidez) nas dez vezes seguintes. Circule por quinze minutos e repita a operação. Repita todo o processo pelo menos mais uma vez, em outro dia.
- Até os 1000 km não ultrapasse os 100 km/h em nenhuma marcha e evite ultrapassagens que forcem o motor.
- Até os 1500 km não manter velocidade alta por longos períodos nem carregar a plena carga por longos períodos.
- Aos 1500 km o óleo do motor será completamente esgotado e substituído. Junto com o óleo será substituído também o filtro de óleo.
- Nos primeiros 1.500 km não será atingido as maiores rotações do motor, isto é, não deverá sair rápido chegando à última marcha em curto espaço de tempo.
- Após os 1500 km começa a segunda etapa de amaciamento, é nesta etapa que se começa a esticar gradualmente as marchas, isto é, sair rápido chegando à última marcha em curto espaço, para elevar o giro do motor sem elevar a velocidade do veículo. Esta etapa é finalizada ao completar 3000 km.

Após, cumprido os 3000 km de amaciamento do motor, o “amoldamento” entre os componentes e o “alisamento” de suas superfícies, além do atrito ser menor, as folgas entre as peças móveis são maiores. Isso acontece em todas as partes do motor, como virabrequim, bielas, comando de válvulas e até engrenagens do câmbio, porém, em maior intensidade no pistão, anéis e cilindro. Além, dos fatores de adaptação de desgaste das peças móveis a 1ª etapa do amaciamento irá contribuir com a fixação interna dos monólitos do conversor catalítico, necessário para seu desempenho na conversão catalítica.

3.7.2.2 Medição da Temperatura dos Gases de Exaustão Veicular

Foram realizadas medições das temperaturas ao longo da linha do escapamento, instalando, nos componentes do sistema de escapamento, os termopares tipo K e a aquisição realizada através do instrumento Fluke (conversor de sinal) que registra os sinais dos termopares. O sistema de escapamento é o responsável em conduzir todos os gases de emissões até o preâmbulo da atmosfera, sendo que, no percurso desde o coletor fixado diretamente na porta de saída da câmara de combustão até o abafador de ruído posterior a temperatura varia em torno de 419 °C, entrando no coletor a aproximadamente 1000 °C e chegando ao abafador de ruído posterior em torno de 500 °C, expandindo-se, e entrando no compartimento da coluna de leito fixo com temperatura média de 198 °C e saindo, do abafador de ruído, em torno de 231 °C.

A FIGURA (3.9) mostra o percurso do fluxo de escoamento dos gases de emissões ao longo da linha do escapamento, enfatizando a queda de temperatura desde a saída do conversor catalítico até a ponteira de saída da exaustão, pelas diferentes cores no sistema.

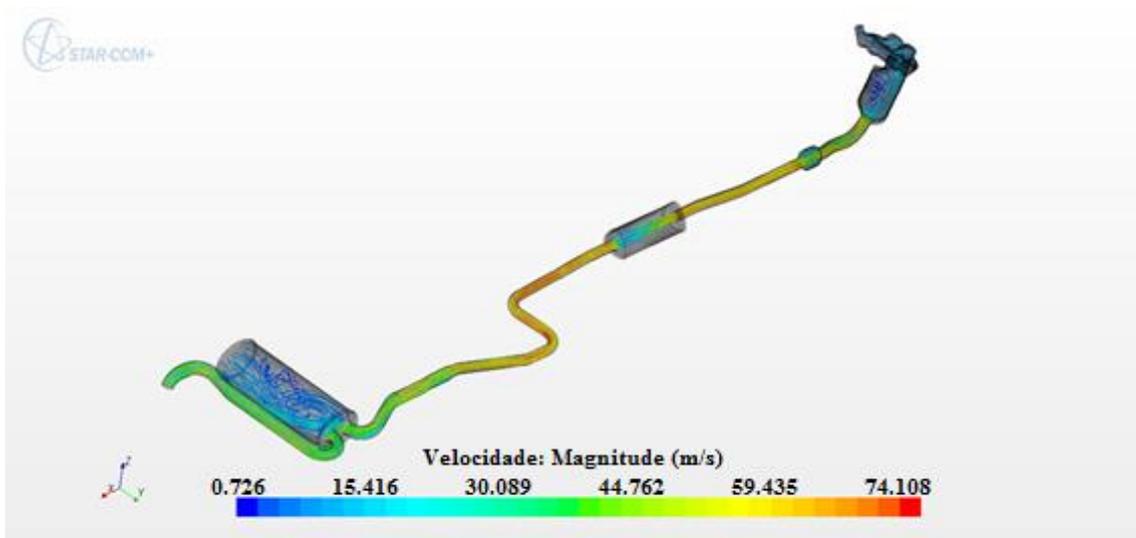


FIGURA 3.9 – Esquema do escoamento dos gases de exaustão na linha do escapamento.

A FIGURA (3.10) mostra os pontos de instalação dos termopares para tomadas das temperaturas no conjunto de exaustão do veículo, desde o conversor catalítico até a ponteira do abafador de ruído posterior. No sistema de exaustão é montada a coluna de leito fixo de fluxo horizontal para mitigação dos gases CO_2 e precursores do efeito estufa, por isso o monitoramento da temperatura dos diferentes pontos do sistema de exaustão se faz necessário.

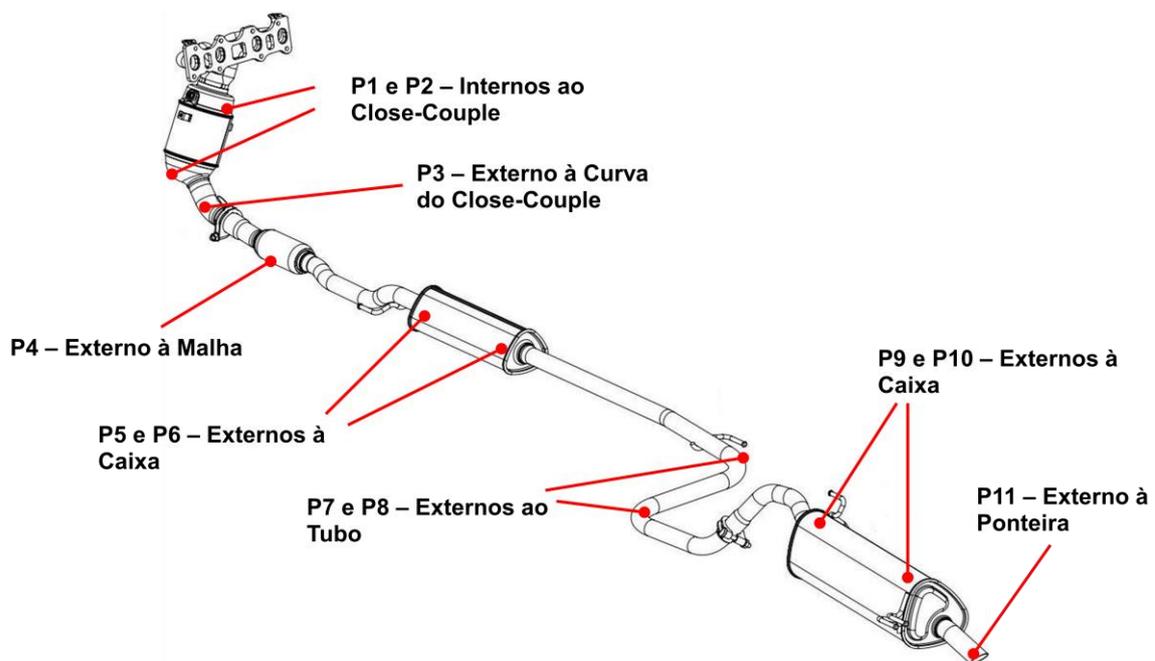


FIGURA 3.10 – Pontos de instrumentação dos termopares no sistema de exaustão.

Onze (11) pontos foram instrumentados na extensão linear da tubulação de exaustão veicular para medição das temperaturas dos gases de exaustão nos diferentes pontos da tubulação, incluindo o abafador de ruído posterior onde será montada a coluna de leito fixo de fluxo horizontal empacotada com os diferentes materiais adsorventes. As temperaturas de entradas e saídas dos componentes de expansão: conversor catalítico, abafador intermediário e abafador posterior são registradas, pois nesses pontos são esperadas maiores variações nas temperaturas. O controle das temperaturas se faz necessário para garantir a integridade do material da coluna de leito fixo, bem como, conhecer as máximas temperaturas em que ocorre a adsorção. As temperaturas em cada ponto do sistema de exaustão do veículo estão apresentadas no Capítulo 4 na TABELA (4.4).

3.7.2.3 Configurações do Veículo

Para realização dos testes foi utilizado um veículo novo de produção seriada e configuração do motor com suas características originais de projeto. Os parâmetros geométricos e de funcionamento do motor não foram alterados, mas foram utilizados diferentes adsorventes no abafador de ruído posterior, formando a coluna de leito fixo, para verificar a influência de cada tipo de adsorvente sobre as emissões veiculares, principalmente, sobre as emissões de dióxido de carbono (CO_2) e gases precursores de efeito estufa, objetos desta investigação.

Na FIGURA (3.11) está indicado a localização da coluna de adsorção. As intervenções ocorreram com a instalação dos diferentes adsorventes formando a coluna de leito fixo de fluxo horizontal na linha do duto de exaustão, no abafador de ruído posterior do veículo.

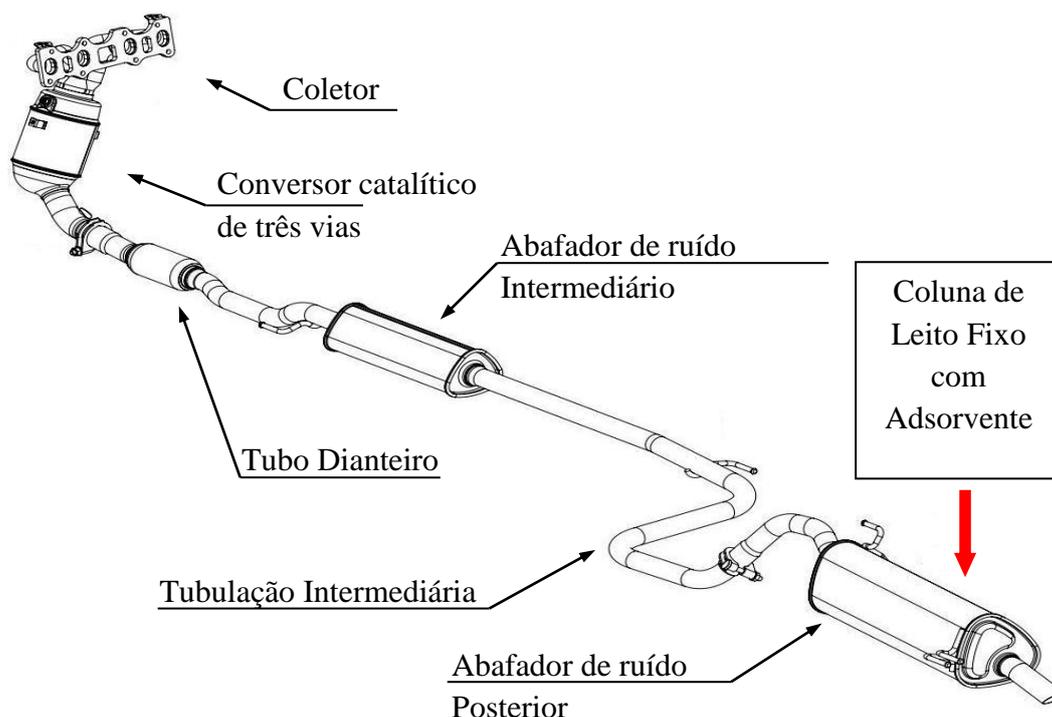


FIGURA 3.11 – Coluna de leito fixo de fluxo horizontal com adsorventes no sistema de exaustão.

O sistema de exaustão veicular é um sistema complexo formado por diferentes componentes com funções distintas cujo abafador de ruído posterior, penúltimo componente do sistema, é utilizado para formar a coluna de leito fixo de fluxo horizontal veicular para mitigação dos gases CO_2 e precursores do efeito estufa.

Foram utilizados dois diferentes adsorventes formando a Coluna de Leito Fixo no abafador de ruído posterior, para serem testados no veículo. Entretanto, três configurações diferentes foram analisadas, duas com adsorventes formando a coluna de leito fixo no abafador de ruído posterior e uma com o veículo em sua condição original que é a condição de referência do veículo. As configurações foram denominadas **Coluna Referência**, **Coluna ZN 2040** e **Coluna Oxan_X**. Para cada configuração foi usado um abafador de ruído posterior novo para não haver contaminação de adsorventes. Nos testes foram utilizados os mesmos combustíveis e metodologia descrita conforme norma NBR 6601 (2005).

3.7.2.3.1 Configuração de Referência

Nesta configuração não foi realizada nenhuma intervenção no sistema de exaustão do veículo, isto é, o veículo é mantido em sua condição original. A FIG. (3.12) mostra o detalhe do abafador de ruído posterior do veículo Idea.

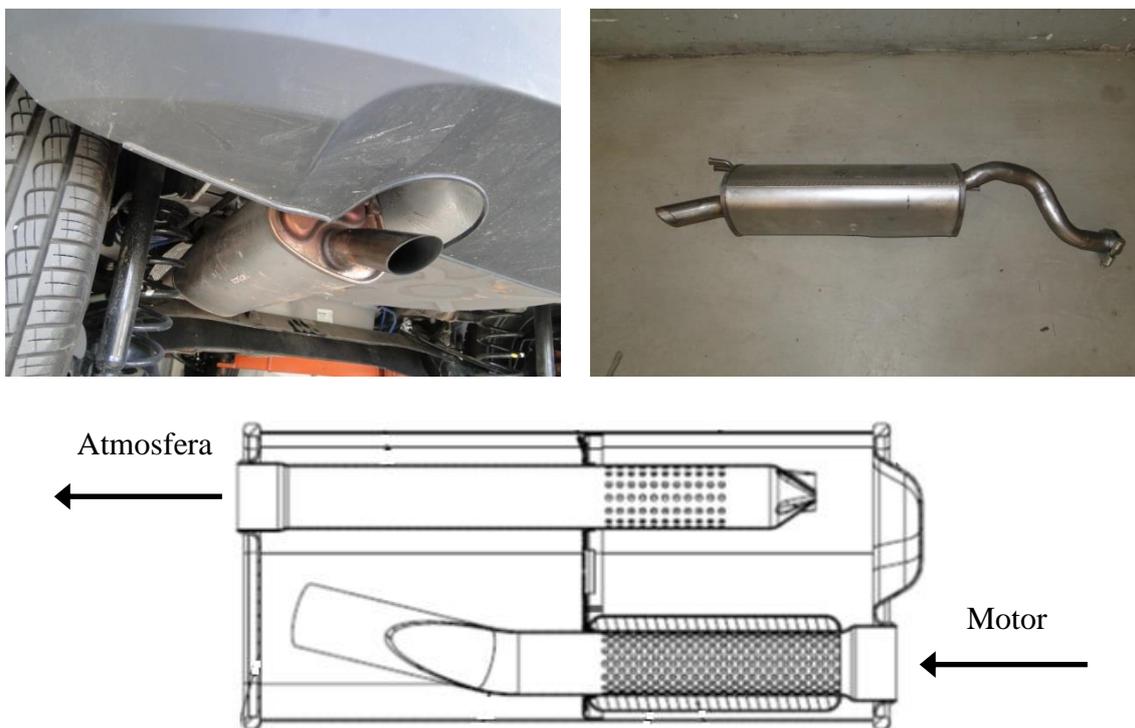


FIGURA 3.12 – Abafador de Ruído Posterior na configuração referência.

O abafador de ruído posterior é mostrado em detalhes na sua condição original, montado no veículo e fora do mesmo. Os fluxos dos gases de exaustão são mostrados na imagem em corte do abafador no sentido do motor para o preâmbulo da atmosfera. A vista de corte é um detalhe da parte interna do abafador de ruído posterior local utilizado para o empacotamento das zeólitas que formam a coluna de leito fixo de fluxo horizontal veicular.

3.7.2.3.2 Configuração com a Coluna ZN 2040

Nesta configuração, o abafador de ruído posterior da linha do escapamento do veículo, é substituído pelo abafador de ruído contendo o adsorvente, que constitui a coluna de leito fixo para a captura de CO_2 e gases precursores de efeito estufa, FIG. (3.13).



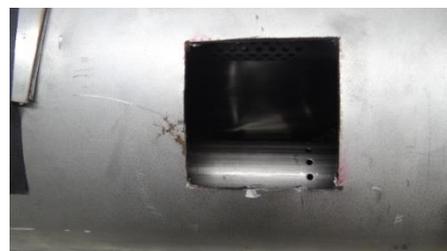
FIGURA 3.13 – Montagem do abafador de ruído com coluna de leito fixo de fluxo horizontal preenchida com adsorvente natural ZN 2040.

A coluna de leito fixo está montada após o conversor catalítico de três vias, no interior do abafador de ruído posterior. Os passos para preparação da coluna de leito fixo foram:

1º Passo – Dois recortes (100 x 100 mm) na chapa do invólucro do abafador de ruído, conforme FIG. (3.14), e o preenchimento da cavidade posterior, região denominada câmara ressonadora, FIG. (3.15), com o adsorvente natural ZN 2040 (Clinoptilolita). Formando nesta região a coluna de leito fixo para adsorção de CO_2 e gases precursores de efeito estufa, dos gases de emissões veiculares. A região do adsorvente é o compartimento que recebe o fluxo da primeira carga dos gases de emissões na linha do escapamento. A entrada dos gases de emissões, na coluna de leito fixo de fluxo horizontal, no compartimento (caixa ressonadora) do empacotamento das zeólitas, é realizado por pulverização, FIG. (3.15). Esta técnica evita o efeito de caminhos preferenciais de passagem dos gases na coluna de leito fixo de fluxo horizontal.



(a)



(b)

FIGURA 3.14 – Recortes na chapa do invólucro do abafador de ruído.

Os recortes realizados na chapa do invólucro do abafador de ruído, FIG. (3.14a), são necessários para fazer o empacotamento do compartimento com as diferentes zeólitas. Na imagem da FIG. (3.14b) é mostrado o detalhe do compartimento que recebe, por pulverização, a primeira carga dos gases de exaustão, região onde é formada a coluna do leito fixo veicular.

Na FIGURA (3.15) está representada a vista do interior do abafador de ruído com detalhe das perfurações na tubulação para pulverização dos gases de emissões na coluna de leito fixo, formada na câmara ressonadora do componente. As perfurações na tubulação evitam um escoamento em canais preferenciais no interior da coluna de leito fixo quando empacotada com as diferentes zeólitas.



FIGURA 3.15 – Vista do interior do abafador de ruído, local de fixação dos adsorventes.

FONTE – [http:// www.hsw.uol.com.br](http://www.hsw.uol.com.br). Acesso em 25/09/2012.

2º Passo – Controle dos pesos do abafador de ruído antes e depois de fazer o preenchimento da câmara ressonadora com o adsorvente natural ZN 2040, FIG. (3.16)



FIGURA 3.16 – Controle dos pesos da coluna de leito fixo com adsorvente natural ZN 2040.

O peso do abafador de ruído posterior vazio é 6,080 kg e após sua preparação, com adsorvente natural ZN 2040, FIG. (3.16), formando a coluna de leito fixo ficou com peso igual a 8,220 kg, isto é, 2,140 kg de adsorvente, FIG. (3.17). A massa de adsorvente no preenchimento da coluna tem influência direta na capacidade de adsorção do leito fixo. Após a realização dos testes de emissões o controle de pesagem foi realizado novamente e o peso do abafador se manteve sem perdas de massas.



FIGURA 3.17 – Pesagem do adsorvente natural ZN 2040.

3º Passo – Na região da câmara ressonadora, parte posterior do abafador de ruído, foi feito o preenchimento com o adsorvente natural ZN 2040, FIG. (3.18), para formar a coluna de leito fixo. O empacotamento é realizado com o preenchimento completo da câmara ressonadora com ligeira folga para mobilidade e dispersão do material adsorvente.



FIGURA 3.18 – Preenchimento do abafador de ruído com adsorvente natural ZN 2040.

Após o empacotamento com as zeólitas na câmara ressonadora do abafador de ruídos, os recortes feitos na chapa externa do abafador de ruído foram soldados por solda TIG (sigla em inglês Tungsten Inert Gas), conforme FIG. (3.19).



FIGURA 3.19 – Fechamento dos recortes na chapa externa do abafador de ruídos.

4º Passo – Findo a preparação da coluna de leito fixo no abafador de ruído posterior, este foi substituído no veículo, conforme FIG. (3.20). Após a montagem da coluna de leito fixo de fluxo horizontal veicular, foram realizadas as mesmas determinações das emissões realizadas com o veículo nas condições referência.



FIGURA 3.20 – Montagem do abafador de ruído preparado com adsorvente natural ZN 2040.

A coluna de leito fixo de fluxo horizontal é montada na parte posterior do veículo, onde os gases de exaustão chegam com temperaturas mais baixas.

3.7.2.3.3 Configuração com a Coluna Oxan_X

Na preparação da configuração da coluna Oxan_X, FIG. (3.21), adotou-se os mesmos critérios de preparação utilizado para a coluna com o adsorvente natural ZN 2040.

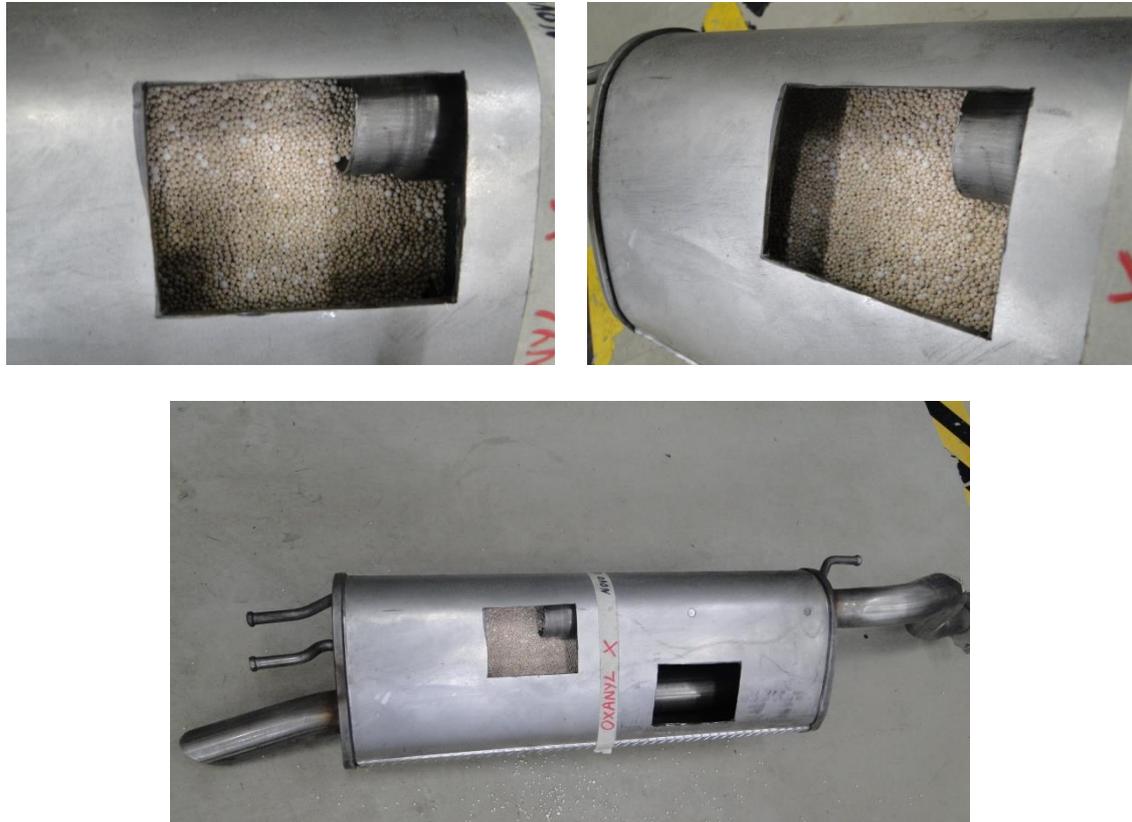


FIGURA 3.21 – Preenchimento do abafador de ruído com adsorvente sintético Oxan_X.

A FIGURA (3.21) mostra a preparação do abafador de ruído posterior com o adsorvente sintético Oxan_X, seguindo os mesmos critérios adotados na preparação anterior. Os parâmetros de pesos para cada amostra de adsorvente e para cada coluna de leito fixo (abafador de ruído posterior preenchido com adsorvente) montada, está apresentado na TAB. (3.1).

TABELA 3.1
Parâmetros dos pesos de cada coluna de leito fixo.

Colunas	Parâmetros dos Pesos		
	Peso líquido do Abafador de ruído (kg)	Peso total do Abafador de ruído (kg)	Peso de Adsorvente (kg)
Coluna Referência	6,080	6,080	0,000
Coluna ZN 2040	6,080	8,220	2,140
Coluna Oxan_X	5,990	8,270	2,280

O peso de adsorvente para ambas zeólitas são equilibrados, embora os mesmos possuam pesos específicos diferentes. Cada coluna de leito fixo foi empacotada com massa de adsorventes aproximadas. O controle de peso das colunas foi realizado antes e depois dos testes de emissões e, não apresentou perdas de massas após os testes de emissões.

Para as diferentes configurações de colunas utilizadas, bem como, o veículo em sua condição original, não foram instaladas instrumentação para medição da perda de carga no sistema de exaustão. Mas, foi realizado a medição do consumo do veículo para as três configurações que, se apresentar variações, pode indicar perda de carga com a utilização das colunas. Os resultados apresentados no capítulo seguinte não mostraram variação no consumo de combustível com o uso das colunas.

3.8 Metodologia dos Testes de Emissões

Todos os testes ocorreram em laboratório de emissões, conforme recomendações da Associação Brasileira de Normas Técnicas, segundo as metodologias descritas nas normas NBR 6601 (ABNT, 2005) e NBR 7024 (ABNT, 2006).

- NBR 6601 (ABNT, 2005) – Veículos Rodoviários Automotores Leves – Determinação de hidrocarbonetos, monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio, dióxido de carbono e material particulado no gás de escapamento.
- NBR 7024 (ABNT, 2006) – Veículos rodoviários leves – Medição de consumo de combustível – Método de ensaio.

3.8.1 Teste Veicular

Este estudo confronta os níveis das emissões de um veículo comercial leve do ciclo Otto com resultados obtidos quando se utiliza um sistema de coluna de leito de fixo de fluxo horizontal, na exaustão do veículo, para captura do dióxido de carbono (CO_2) e gases precursores do efeito estufa. Os testes para determinar o consumo de combustível e as emissões simula uma viagem de duração média, em área urbana, de aproximadamente 17,88 *km* e, separadamente, do ciclo urbano, uma viagem de 16,4 *km* de ciclo estrada. O ciclo se define por um gráfico contínuo de velocidade em função do tempo, conhecido como teste FTP-75, FIG. (3.22). O gás coletado do veículo é diluído em ar, de modo a se obter uma vazão total constante. Uma parte desta mistura é coletada também em vazão constante e armazenada para análise. Os níveis de emissões são determinados através das concentrações finais da amostra e do volume total da mistura durante as fases do ciclo.

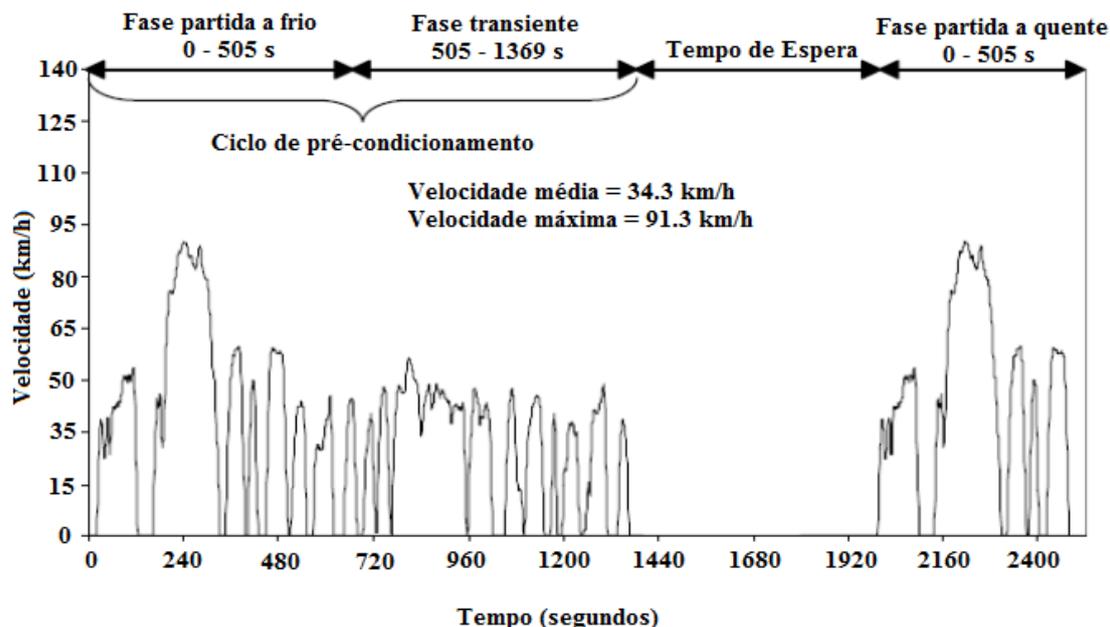


FIGURA 3.22 - Ciclo urbano de emissões estabelecido pela NBR 6601.

FONTE – Adaptada da NBR 6601, (ABNT, 2005).

A padronização dos testes de emissões de poluentes descrita pela norma NBR 6601 (ABNT, 2005) simula um percurso médio urbano, realizado por um “norte americano”, partindo de sua casa ao trabalho. O ciclo consiste em submeter o veículo a uma sequência de acelerações e desacelerações padronizadas em função do tempo. No Brasil adota a rotina americana FTP-75 como o padrão para os testes de emissões. A rotina automobilística é definida por uma curva suave especificada através da relação velocidade versus tempo. A primeira etapa do teste requer 1372 s (22,87 min.) para ser completada, cobre uma distância de 12,10 km a uma velocidade média de 31,46 km/h e é dividida em duas fases. Os primeiros 505 s (8,42 min.) do ciclo representam a fase transitória após a partida a frio e cobrem uma distância de 5,78 km a uma velocidade média de 41,20 km/h. A segunda fase da primeira etapa do ciclo representa a fase estabilizada, com duração de 867 s (14,45 min.), velocidade média de 22,55 km/h correspondendo a uma distância percorrida de 6,32 km. Em seguida há um período de 10 min. durante o qual o veículo completamente aquecido fica em repouso com o motor e o eletro ventilador desligados e o capô aberto, FIG. (3.23), sendo fechado imediatamente antes do reinício do motor. A segunda etapa do ciclo, denominada fase transitória a quente, repete os primeiros 505 s do teste. O teste completo totaliza 17,88 km em 41,28 min.

A etapa que simula uma viagem em estrada corresponde a um ciclo de 32,80 km completos em que, 16,40 km são destinados ao pré-condicionamento do veículo e os 16,40 km restantes é a parte deste ciclo que se faz as medições do consumo. Esta etapa é realizada após realização de cada ciclo urbano, isto é, todas as provas são realizadas alternadamente entre um ciclo urbano e um ciclo estrada.

Os gases de emissões coletados da exaustão do veículo foram diluídos em ar, de modo a obter uma vazão total constante. Parte da mistura foi coletada também em vazão constante e armazenada para análise. Os níveis de emissões foram determinados através das concentrações finais da amostra e do volume total da mistura obtido durante todas as fases do ciclo. O veículo é testado em um dinamômetro de chassi, com suas rodas motoras sobre os rolos que simulam as condições das vias de tráfego. Um condutor seguiu o ciclo aplicando ao câmbio e ao acelerador as ações necessárias para acompanhar o percurso descrito na norma NBR 6601 (ABNT, 2005). Parâmetros básicos como peso do veículo, coeficiente de arrasto aerodinâmico, coeficiente de rolamento, densidade do ar, características das condições do movimento, foram inseridos no software gerenciador do dinamômetro para a correta simulação do ciclo.

A FIGURA (3.23) mostra o veículo com capô aberto, eletro ventilador desligado e motor em repouso no período de 10 min. durante o ciclo de emissões entre a Fase transiente (2ª fase) e a Fase de partida a quente (3ª fase).



FIGURA 3.23 – Período de repouso durante o ciclo com motor desligado.

3.8.2 Ensaio

3.8.2.1 Preparação dos Ensaio de Consumo e Emissões

Foi utilizado o mesmo veículo para todos os ensaios fazendo a substituição somente do abafador de ruído posterior do veículo para cada tipo de adsorvente utilizado. Antes de cada ensaio foi verificado as condições gerais do veículo, atentando a existência de vazamentos e/ou anomalias que poderiam comprometer a credibilidade do ensaio e é realizada a checagem da calibração dos pneus (29 lb/pol²).

Atendidas às condições, o veículo é posicionado no dinamômetro de chassi e seu escapamento acoplado ao sistema de captação de gases para a realização do pré-condicionamento do veículo. Realizado simulando um ciclo de condução completo no dinamômetro de chassi igual ao ensaio no dia que antecede o primeiro ensaio em cada configuração do veículo sem a realização de coleta dos gases de emissões. Após o pré-condicionamento o veículo permaneceu desligado no período de 12 a 36 horas antes do primeiro ensaio, de cada configuração, conforme estabelecido pela norma adotada. O mesmo período de pré-condicionamento foi aplicado aos ensaios de todas as configurações subsequentes.

3.8.2.2 Execução dos Ensaio de Emissões

Os testes são realizados em uma fase quente e, estabilizada do veículo, iniciados com o veículo já em funcionamento e pré-condicionado, com a temperatura do líquido de arrefecimento entre 90 °C e 93 °C, monitorada pelo sistema de aquisição de dados. Nestas condições de temperatura buscou-se eliminar os efeitos da partida do motor que elevam os índices de emissões. O condutor do veículo foi o mesmo em todos os testes realizados, para evitar possível interferência do modo de condução do veículo nos resultados. Em todos os testes as trocas de marchas foram realizadas nas velocidades seguintes, conforme sugerido pela norma NBR 6601:

- da 1ª marcha para 2ª marcha = 25 km/h;
- da 2ª marcha para 3ª marcha = 40 km/h;
- da 3ª marcha para 4ª marcha = 65 km/h;
- da 4ª marcha para 5ª marcha = 72 km/h;

Entretanto, é sabido que o “*shift point*” (ponto de troca) pode ser otimizado para melhorar o consumo e emissões do veículo. Neste trabalho os valores de troca supracitados foram utilizados nos testes.

Realizar-se-á três testes de emissões com cada combustível, Gasolina 22% AEAC e Etanol combustível (AEHC – Álcool Etílico Hidratado Combustível), para cada configuração: Coluna Referência, Coluna ZN 2040 e Coluna Oxan_X. Em todos os testes os parâmetros geométricos originais do motor são mantidos, havendo, somente, a substituição do abafador de ruído posterior pelo sistema de coluna de leito fixo.

- Configuração 1 – Coluna Referência, mantendo os parâmetros originais do motor sem intervenção no sistema da linha do escapamento realiza-se os testes de consumo de combustível e emissões com Gasolina 22% AEAC e Etanol.
- Configuração 2 – Coluna ZN 2040, mantendo os parâmetros originais do motor com intervenção no sistema da linha do escapamento substituindo o abafador de ruído posterior pela coluna de leito fixo com material adsorvente natural ZN 2040. Realizam-se os testes de consumo de combustível e emissões com Gasolina 22% AEAC e Etanol.
- Configuração 3 – Coluna Oxan_X, mantendo os parâmetros originais do motor com intervenção no sistema da linha do escapamento substituindo o abafador de ruído posterior pela coluna de leito fixo com material adsorvente Oxan_X. Realizam-se os testes de consumo de combustível e emissões com Gasolina 22% AEAC e Etanol.

Para cada tipo de coluna de leito fixo de fluxo horizontal com seu respectivo adsorvente, três testes de emissões com cada combustível (Gasolina e Etanol)

contemplando ciclo urbano e estrada. Os resultados são apresentados no capítulo seguinte e representam a média obtida para os testes com cada configuração.

3.9 Procedimento para Cálculo do Consumo Energético (MJ/km)

Os resultados de consumo são apresentados, também, pelo método de eficiência energética em conformidade com a Portaria Inmetro nº. 377/2011 (INMETRO, 2011), em que a partir dos resultados das autonomias por litro de combustível (km/L) determina-se o consumo energético de cada ensaio do veículo em MJ/km, utilizando valores de densidade energética correspondente para cada combustível, conforme QUADRO (3.7), obtidos pelo Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da Petrobrás – CENPES.

QUADRO 3.7
Características energéticas dos combustíveis.

Parâmetro	Unidades	Combustível				
		E00 (Gasolina 0% de AEAC)	E22 (Gasolina 22% de AEAC)	E100 (AEHC)		GNV
Poder Calorífico	MJ/kg	43,06	38,92	24,80	MJ/kg	48,74
Densidade	kg/L	0,735	0,745	0,810	kg/Nm ³	0,723
Densidade energética	MJ/L	31,65	28,99	20,09	MJ/Nm ³	35,24

FONTE – Portaria Inmetro nº. 377/2011, p. 23.

O consumo de energia para os veículos “*Flex Fuel*” é dado pela média aritmética entre os consumos em MJ/km calculados de acordo com os combustíveis consumidos.

Logo o consumo energético em ciclo urbano e estrada podem ser determinados pelas EQs. (3.4) e (3.5), respectivamente, para veículos *flex fuel*:

$$CE_{urbano} = \frac{\left(\frac{PC_{E22} \cdot \rho_{E22}}{Consumo_{E22}}\right) + \left(\frac{PC_{E100} \cdot \rho_{E100}}{Consumo_{E100}}\right)}{2} \quad (3.4)$$

$$CE_{estrada} = \frac{\left(\frac{PC_{E22} \cdot \rho_{E22}}{Consumo_{E22}}\right) + \left(\frac{PC_{E100} \cdot \rho_{E100}}{Consumo_{E100}}\right)}{2} \quad (3.5)$$

O consumo energético consolidado dos ciclos urbanos e estrada, em MJ/km , podem ser determinados pela EQ. (3.6).

$$CE_{(consolidado)} = \frac{1}{(0,55/CE_{urbano}) + (0,45/CE_{estrada})} \quad (3.6)$$

Para determinar o consumo energético, em MJ/km , de um único combustível, separadamente, as EQs. (3.7) e (3.8) podem ser aplicadas tanto para Gasolina quanto para Etanol.

$$CE_{urbano} [fuel] = \frac{PC_{fuel} \cdot \rho_{fuel}}{Consumo_{fuel}} \quad (3.7)$$

$$CE_{estrada} [fuel] = \frac{PC_{fuel} \cdot \rho_{fuel}}{Consumo_{fuel}} \quad (3.8)$$

3.10 Análise de Incertezas

As incertezas das medições experimentais do consumo de combustível e das emissões dos poluentes foram determinadas pela metodologia de cálculo de incertezas de medições apresentada por Kline e McClintock (1953), citado por Holman (1994). A metodologia foi desenvolvida com base em várias incertezas medidas experimentalmente que inclui as incertezas unitariamente relacionadas às precisões de medição de cada equipamento, além dos resultados das médias e desvios padrões. Kline e McClintock (1953) definiram a incerteza de um determinado resultado experimental (R) em função de variáveis independentes ($x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$). Assim, adiciona-se uma especificação para a incerteza de uma medição.

Portanto,

$$R = R(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n) \quad (3.9)$$

Os autores definiram também w_R como a incerteza do resultado e w_1, w_2, \dots, w_n como as incertezas das variáveis independentes. Se as incertezas nas variáveis independentes apresentam qualquer disparidade, então a incerteza de um resultado possui a mesma disparidade e são apresentadas por Kline e McClintock (1953) da forma:

$$w_R = \left[\left(\frac{\partial R}{\partial x_1} w_1 \right)^2 + \left(\frac{\partial R}{\partial x_2} w_2 \right)^2 + \dots + \left(\frac{\partial R}{\partial x_n} w_n \right)^2 \right]^{1/2} \quad (3.10)$$

Na determinação das incertezas dos parâmetros mensurados foram utilizados três testes de consumo e três testes de emissões no laboratório CETEC a 25 °C com cada combustível (Gasolina 22% AEAC e Etanol) em ciclo urbano e estrada. Os resultados dos testes com as respectivas médias e desvios padrões são apresentados no Apêndice A. No apêndice B são apresentadas as análises das incertezas das medições, detalhadamente.

O próximo capítulo mostra os resultados obtidos da caracterização dos adsorventes utilizados, dos testes de emissões e consumos de combustíveis com o veículo montado com as diferentes colunas de leito fixo de fluxo horizontal, empacotadas com as zeólitas natural ZN 2040 e sintética Oxan_X.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Inicialmente, são apresentados os resultados da caracterização química e textural, seguidas das isotermas de adsorção dos diferentes adsorventes utilizados para construção do protótipo da coluna de leito fixo de fluxo horizontal. Posteriormente, são mostrados, os resultados da captura e adsorção de CO_2 , dos gases precursores de efeito estufa, CO e hidrocarbonetos e, dos gases poluentes, THC , $NMHC$ e NO_x , obtidos nos ensaios de emissões com os diferentes tipos de combustíveis, Gasolina 22% AEAC e Etanol hidratado. São discutidos, também, a mitigação desses gases frente a frota veicular em circulação no território nacional com projeções futuras. E, por fim, os resultados do consumo de combustíveis na condição do ciclo FTP-75 e uma discussão sobre a saturação dos adsorventes é realizada. Todos os resultados são apresentados com os respectivos tratamentos das incertezas de medições, conforme descrito no Apêndice A.

4.1 Resultados da Caracterização das Zeólitas

4.1.1 Composição Química Elementar dos Adsorventes – Espectrometria de Fluorescência de Raios-X

A TABELA (4.1) apresenta os resultados das análises semi quantitativas obtidas por espectrometria de fluorescência de raios-X, das amostras da zeólita natural ZN 2040 e da zeólita sintética Oxan_X. Em ambas as amostras, os elementos silício (Si) e alumínio (Al) têm ocorrências predominantes; na zeólita sintética Oxan_X o elemento químico alumínio (Al) tem alta ocorrência, com razão Si/Al igual a 1,6:1. O silício e o alumínio são elementos químicos característicos na organização estrutural dos aluminossilicatos, pela combinação tridimensional de tetraedros do tipo TO_4^- , em que, T , representa os átomos de silício (Si) ou alumínio (Al), unidos entre si por átomos de oxigênio (O). Já na zeólita natural ZN 2040 a razão Si/Al é, aproximadamente, 6:1 e o elemento químico alumínio aparece em quantidades moderadas. Outros metais ocorrem em teores mais baixos em ambos adsorventes, porém, não menos importantes, por desempenharem

dentro da estrutura cristalina dos adsorventes, funções distintas que podem contribuir de maneira decisiva sobre a adsorção de diferentes solutos.

TABELA 4.1
Composição química dos adsorventes: zeólita natural ZN 2040 e zeólita sintética Oxan_X por espectrometria de fluorescência de raios-X.

Elementos Químicos	Composição (%)	
	Zeólita Natural ZN 2040	Zeólita Sintética Oxan_X
Silício (Si)	68,3	56,1
Alumínio (Al)	11,6	35,1
Enxofre (S)	1,4	3,4
Ferro (Fe)	6,5	2,5
Cálcio (Ca)	6,7	2,0
Potássio (K)	3,7	0,4
Titânio (Ti)	0,6	0,3
Manganês (Mn)	0,1	0,1
Cobre (Cu)	-	Traço
Bário (Ba)	0,3	-
Estrôncio (Sr)	0,3	-
Zircônio (Zr)	0,1	-

Essa constituição química confirma as características de estruturas microporosa (faixa $\Theta_m < 2\text{nm}$, classificação IUPAC) e mesoporosa (faixa $2\text{nm} < \Theta_m < 50\text{nm}$, classificação IUPAC) dos materiais denominados zeólitas. A zeólita sintética Oxan_X apresentou alta concentração do elemento *Al* em sua composição química. O *Al* é um elemento trivalente nos tetraedros, AlO_4^- , que podem ser responsáveis por induzir cargas negativas na estrutura da zeólita sintética, as quais são neutralizadas por cátions de compensação. Na estrutura da zeólita natural ZN 2040 a baixa incorporação do elemento alumínio (*Al*) pode representar ausência de basicidade em seus poros. Por outro lado, a incorporação de alumínio (*Al*), induz a uma carga negativa, que gera acidez quando compensada por um próton. Quando a densidade de ânions tetraédricos, AlO_4^- , é aumentada na rede cristalina, conforme é visto na zeólita sintética Oxan_X, além do aumento dos sítios básicos, a basicidade da zeólita também é maior.

Com a alta concentração do silício (*Si*), em torno de 68,3%, uma concentração moderada de alumínio (*Al*) de 11,6% e uma razão *Si/Al* igual a 6:1, esta zeólita ZN 2040 demonstra características de uma estrutura tipo Y com a existência de mesoporos (faixa $2\text{nm} < \Theta_m < 50\text{nm}$, classificação IUPAC) de grandes diâmetros e estrutura cristalina caracterizada pela união entre octaedros truncados unidos por quatro das faces hexagonais, criando canais microporosos (faixa $\Theta_m < 2\text{nm}$, classificação IUPAC) com cavidades largas e espaçosas, em comparação com a face externa. Estas características associadas à presença em menores quantidades de outros metais como ferro (*Fe*) 6,5% cálcio (*Ca*) de 6,7%, potássio (*K*) de 3,7%, enxofre (*S*) de 1,4% e outros metais em quantidades inferiores a 1,0%, contribuem para a susceptibilidade magnética e a polarização dos canais intrapartículas da estrutura cristalina do adsorvente. A zeólita natural, devido à baixa concentração do elemento químico alumínio (*Al*) em sua organização estrutural, apresenta características ácidas devido à presença moderada de átomos de alumínio tetra coordenados, pertencentes à estrutura cristalina.

Na zeólita sintética Oxan_X elevadas absorbâncias dos elementos químicos silício (*Si*) e alumínio (*Al*) foram evidenciadas a baixas energias. Os resultados mostram concentrações do silício (*Si*) em torno de 56,1% e do elemento químico alumínio (*Al*) de 35,1% que, somados representam 91,2% da fórmula molecular desta zeólita sintética Oxan_X. Com razão *Si/Al* igual a 1,6, aproximadamente, além do caráter básico, este material tem uma organização estrutural que propicia a formação das chamadas supercavidades. Os demais elementos químicos, identificados, demonstram concentrações baixas de elementos como: enxofre (*S*) de 3,4%, ferro (*Fe*) de 2,5%, cálcio (*Ca*) de 2,0%, potássio (*K*) de 0,4%, cobre (*Cu*) e outros em quantidades traço, mas não menos importantes para as características deste adsorvente por, constituírem íons de compensação.

Esta razão, *Si/Al*, garante uma característica de cavidades e canais, nas zeólitas, com uma estrutura microporosa (faixa $\Theta_m < 2\text{nm}$, classificação IUPAC) que faz com que a estrutura interna se revela extremamente grande em comparação à face externa. As cavidades espaçosas permitem a transferência de material entre os sítios intracristalinos. Além dos efeitos estéricos dado pela estrutura hexagonal formada pelos elementos químicos silício (*Si*) e alumínio (*Al*) os demais elementos, embora, em quantidades singulares, contribuem pela seletividade de determinados adsorvatos em virtude da

polaridade e da susceptibilidade magnética que estes elementos geram nos interstícios deste adsorvente.

Como o equipamento de espectrômetro de fluorescência de raios-X utilizado não era capaz de detectar elementos de menor massa atômica, como o oxigênio (*O*), carbono (*C*) e nitrogênio (*N*), a composição química elementar obtida representa uma composição aproximada dos materiais adsorventes analisados.

4.1.2 Resultados da Análise Estrutural – Difração de Raios-X

Nas FIGURAS (4.3) e (4.4) são mostrados os difratogramas indexados da estrutura cristalina das zeólitas natural ZN 2040 e sintética Oxan_X, analisadas por difração de raios-X (DRX). Os padrões do banco de dados PDF-2 do ICDD (International Center for Diffraction Data) utilizados para a identificação das fases cristalinas foram:

- a) Clinoptilolita: fichas números [47-1870], [39-1383], [25-1349];
- b) Mordernita: fichas números [49-0924], [29-1257];
- c) Heulandita: fichas números [41-1357], [25-0144], [24-0182];
- d) Faujasita: fichas números [12-0246], [38-0238], [26-0897], [26-0893], [25-1332], [12-0228], [11-0672], [39-1380], [38-0239];

No difratograma da zeólita natural ZN 2040, FIG. (4.1) a intensidade dos picos em função de 2θ (ângulo entre o raios-X e a amostra, quando a lei de Bragg é satisfeita) remete-se a uma amostra de adsorventes com características naturais. O conjunto de picos observados em 2θ é característico das zeólitas naturais Clinoptilolita, Mordernita e a presença de Heulandita, logo o produto natural mostra fortes indícios de um sistema cristalino monoclinico com traços ortorrômbico, característico da Mordernita. Os picos predominantes no difratograma da zeólita ZN 2040 são da zeólita Clinoptilolita.

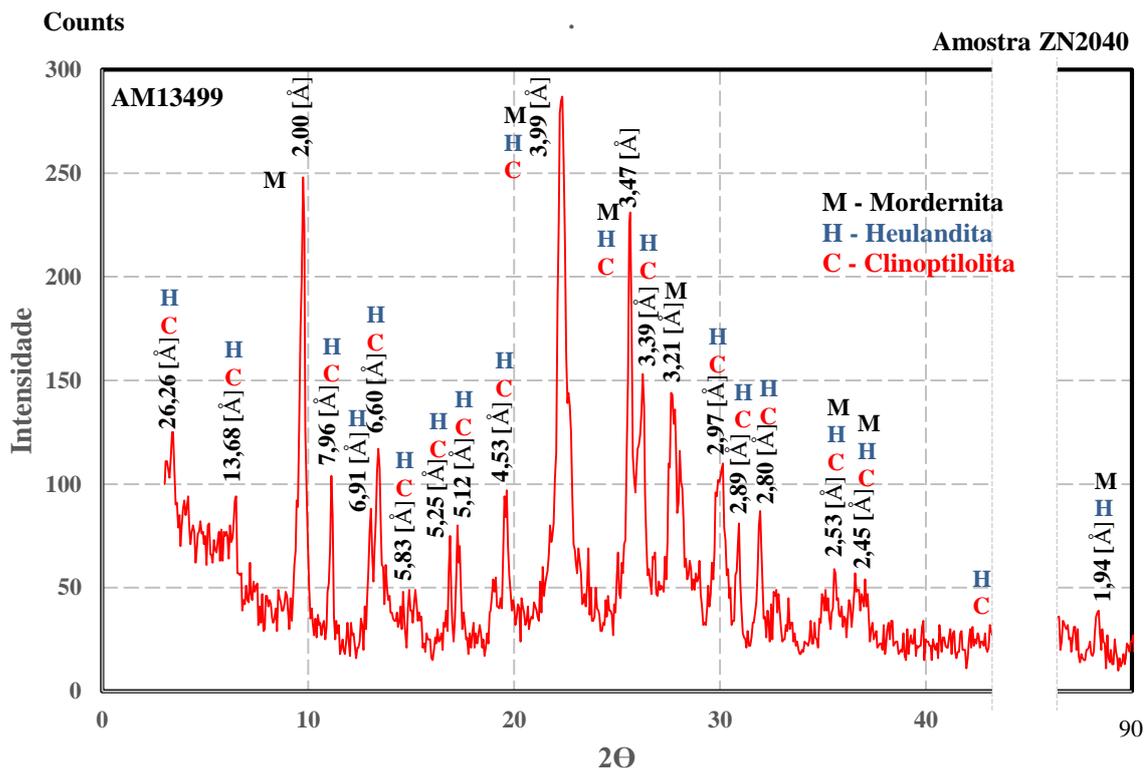


FIGURA 4.1 – Difratoograma de raios-X da amostra zeólita natural ZN 2040 ($\lambda_{K\alpha Cu} = 1,54060 \text{ \AA}$).

A amostra da zeólita sintética Oxan_X, FIG. (4.2), apresenta picos em função de 2θ característicos das zeólitas com estrutura Faujasita (FAU), embora esta seja uma zeólita sintética possui uma estrutura cristalina com semelhanças a de uma zeólita natural. Os dados do difratograma foram obtidos em uma faixa de ângulos de dados entre $3,03^\circ$ a $89,97^\circ$, com incrementos de $0,06^\circ$.

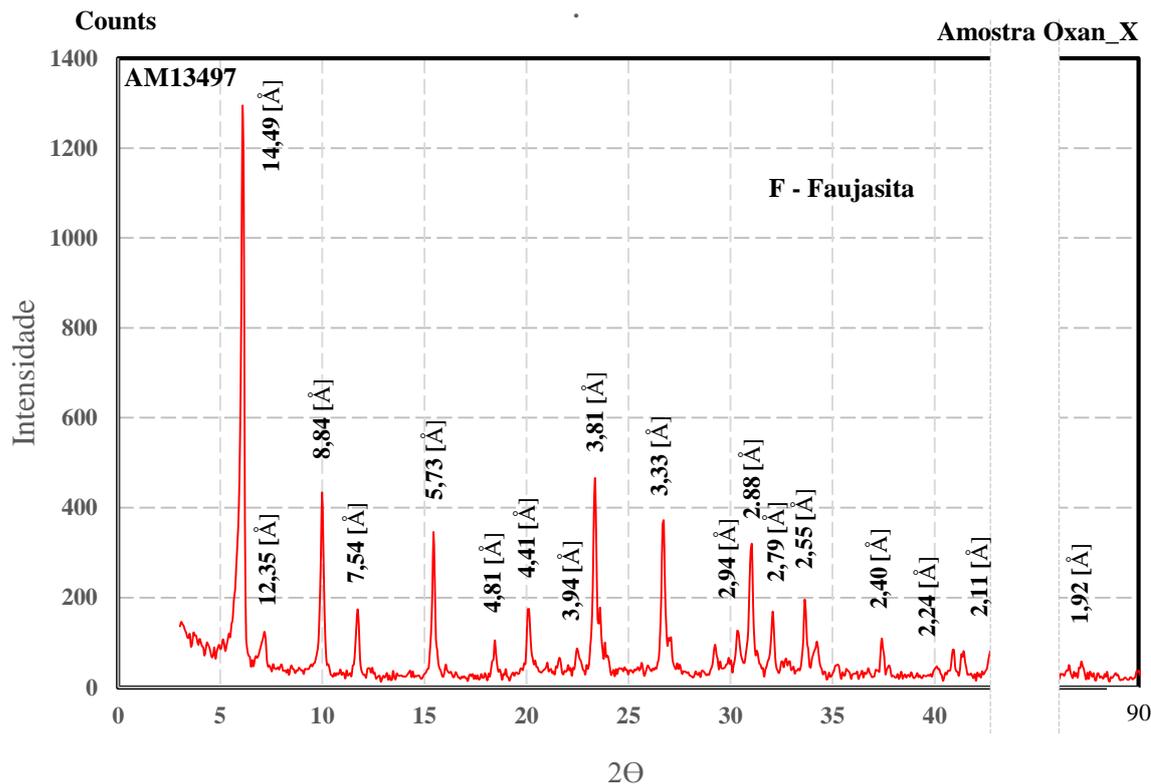


FIGURA 4.2 – Difratoograma de raios-X da amostra zeólita sintética Oxan_X ($\lambda K\alpha Cu = 1,54060 \text{ \AA}$).

A zeólita sintética Oxan_X com características estruturais semelhantes à zeólita natural Faujasita (FAU), permite concluir a existência de pares conjugados de sítios ácido-básicos, sendo que a força de um diminui com o aumento do outro. Portanto quanto maior a acidez do cátion que está ligado ao elemento alumínio (Al) da estrutura molecular, maior será a basicidade do ânion oxigênio da estrutura AlO_4^- . A acidez do cátion, por sua vez, diminui quando seu raio aumenta, distribuindo sua carga positiva em um volume maior (menos eletronegativo) (MARTINS e CARDOSO, 2006).

Os difratogramas indicam a presença de fases cristalinas tanto para a zeólita natural ZN 2040 quanto para a sintética Oxan_X, além de evidenciarem as semelhanças da estrutura das zeólitas naturais e sintéticas com os padrões de zeólitas naturais conhecidas.

4.1.3 Análise Termogravimétrica – TG-DTG-DTA

Os resultados das curvas termogravimétricas para as amostras das zeólitas: natural ZN 2040 e sintética Oxan_X estão apresentadas nas FIGs. (4.3) e (4.4).

A curva termogravimétrica da amostra de zeólita natural ZN 2040, representada na FIG. (4.3), apresenta perda de água de hidratação na faixa de 25 a 192 °C, com pico em 29,46°C e três estágios de perda de massa referentes às perdas de água de hidratação, águas zeolíticas e desidroxilação. Esta zeólita natural detém a estabilidade térmica em temperatura superior a 650 °C. A perda de massa total observada corresponde a aproximadamente 9,41% da perda de massa, correspondendo à água de hidratação. A Análise Térmica Diferencial (DTA) de medição contínua das temperaturas da zeólita natural ZN 2040, mostra curva com picos de processos com características endotérmicas relativamente achatados e picos exotérmicos intercalados.

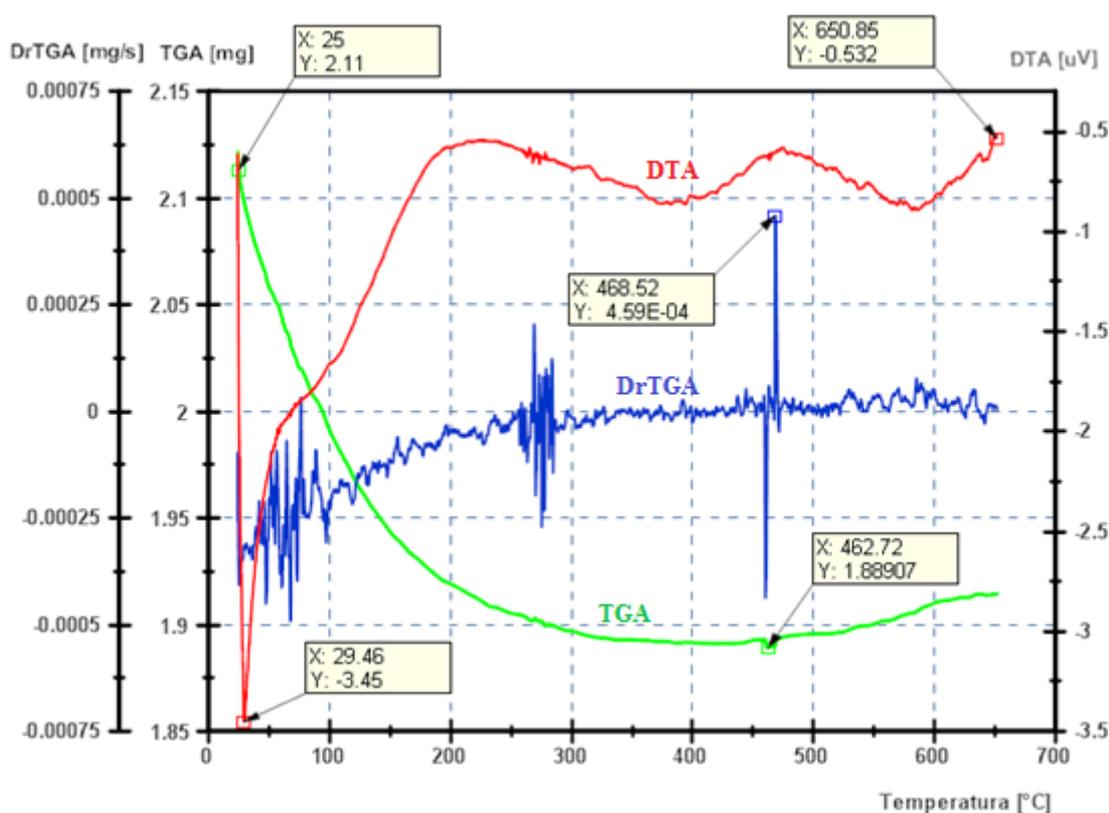


FIGURA 4.3 – Curvas termogravimétricas TG-DTG-DTA da amostra zeólita natural ZN 2040.

A curva da zeólita sintética Oxan_X, FIG. (4.4) apresenta perdas de água de hidratação em um estágio na faixa de 28,32 °C a 180 °C e um pico subsequente em torno de 590 °C referente à água zeolítica. A perda de massa corresponde a 11,26% da perda de massa total, aproximadamente. Os gases de exaustão atingem temperaturas médias em torno de 231,3 °C dentro da coluna de leito fixo, temperatura em que esta zeólita natural apresenta boa estabilidade térmica quanto a perda de massa, isto é, a perda de massa desta zeólita ocorrerá na faixa de 390 °C. A Análise Térmica Diferencial (DTA) da

zeólita sintética Oxan_X, mostra curva relativamente achatada com tendência as características de processo endotérmico causado, principalmente, pela desidratação mais acentuada desta zeólita.

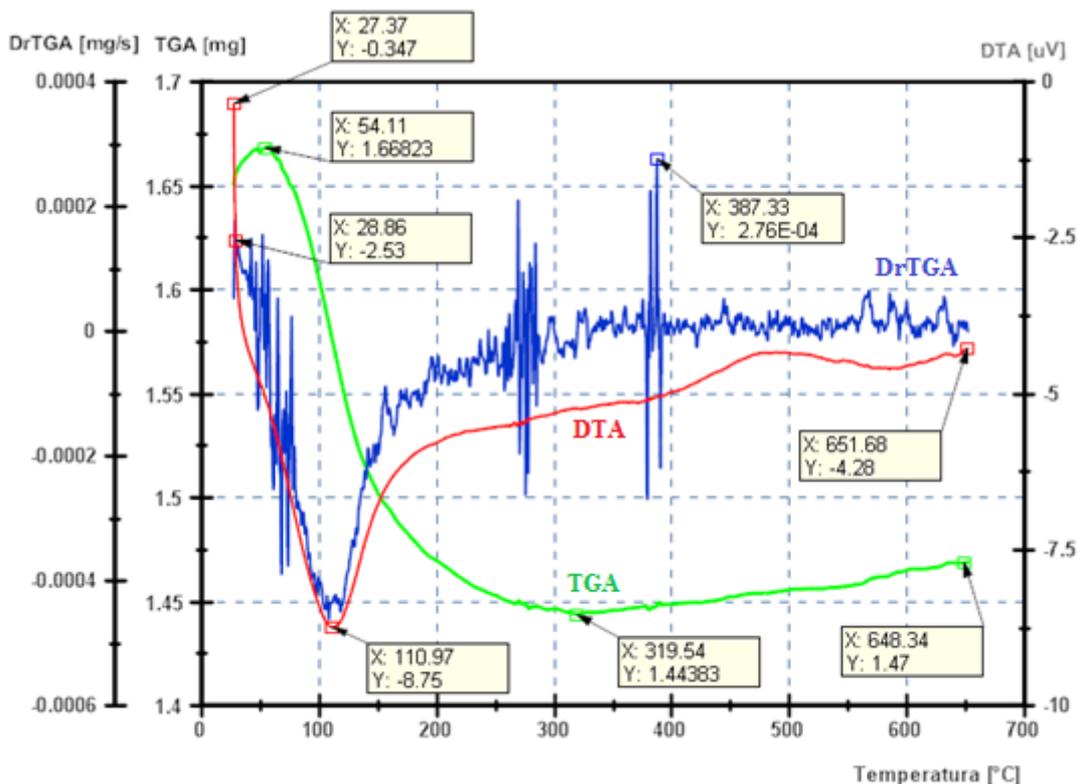


FIGURA 4.4 – Curva termogravimétrica TG-DTG-DTA da amostra zeólita sintética Oxan_X.

As amostras das zeólitas apresentam comportamentos diferentes nas análises termogravimétricas. Sendo a zeólita natural ZN 2040 mais estável em relação à perda de massa total. A amostra da zeólita sintética Oxan_X, apresenta maior sensibilidade para perda de massa total por aquecimento. Na Análise Térmica Diferencial (DTA), ambas zeólitas, apresentam características de processo endotérmico devido ao fenômeno de desidratação.

4.1.4 Resultados da Análise Textural – Isotermas de Adsorção/Dessorção

Nas FIGURAS (4.5) e (4.6) estão apresentadas as isotermas de adsorção – dessorção de N_2 , cujas características são de isotermas do tipo IV para a zeólita natural ZN 2040 e a amostra sintética Oxan_X com características de isotermas do tipo I, segundo a

classificação IUPAC. Estas isotermas são curvas características da presença de mesoporos.

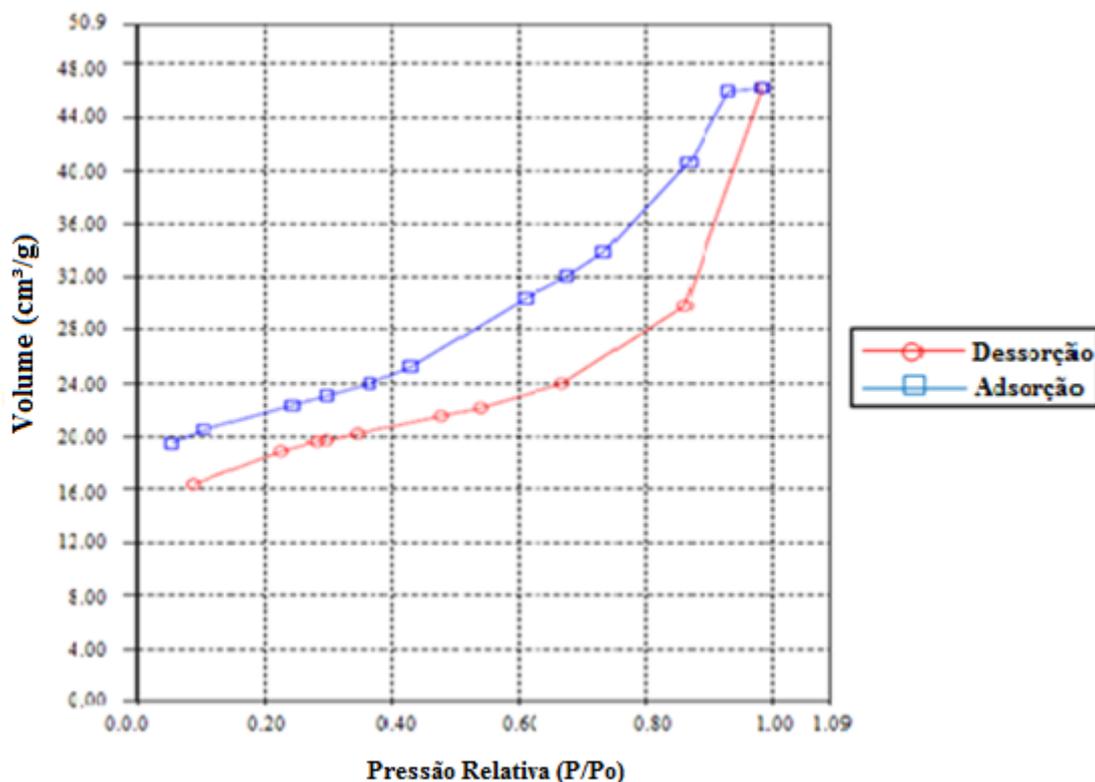


FIGURA 4.5 – Isotherma de adsorção e dessorção de N_2 da zeólita natural ZN 2040.

A FIGURA (4.5) apresentou a zeólita natural ZN 2040, com menor volume total de poros considerando o modelo DFT Monte Carlo ($0,0683 \text{ cm}^3/\text{g}$), menor área superficial específica BET ($59,5 \text{ m}^2/\text{g}$) e maior diâmetro médio (48 \AA). Percebe-se uma isoterma do tipo IV caracterizada por uma curva isotérmica de histerese, associada com a condensação capilar nos mesoporos (faixa $2\text{nm} < \Theta_m < 50\text{nm}$, classificação IUPAC) e limitada ao intervalo de p/p^0 alta. Este fenômeno ocorre devido à pressão de vapor de equilíbrio de líquido ser menor que a pressão de vapor de saturação (p^0) à mesma temperatura, provocando a condensação do vapor no poro do sólido, toda vez que a pressão relativa for menor que a unidade. A seção introdutória desta isoterma é atribuída à adsorção em mono multicamada semelhante às isotermas do tipo I. Esta amostra de zeólita natural possui menor volume de poros comparada com a zeólita sintética utilizada neste trabalho.

A FIGURA (4.6) apresenta a isoterma da zeólita sintética Oxan_X de adsorção e dessorção de N_2 .

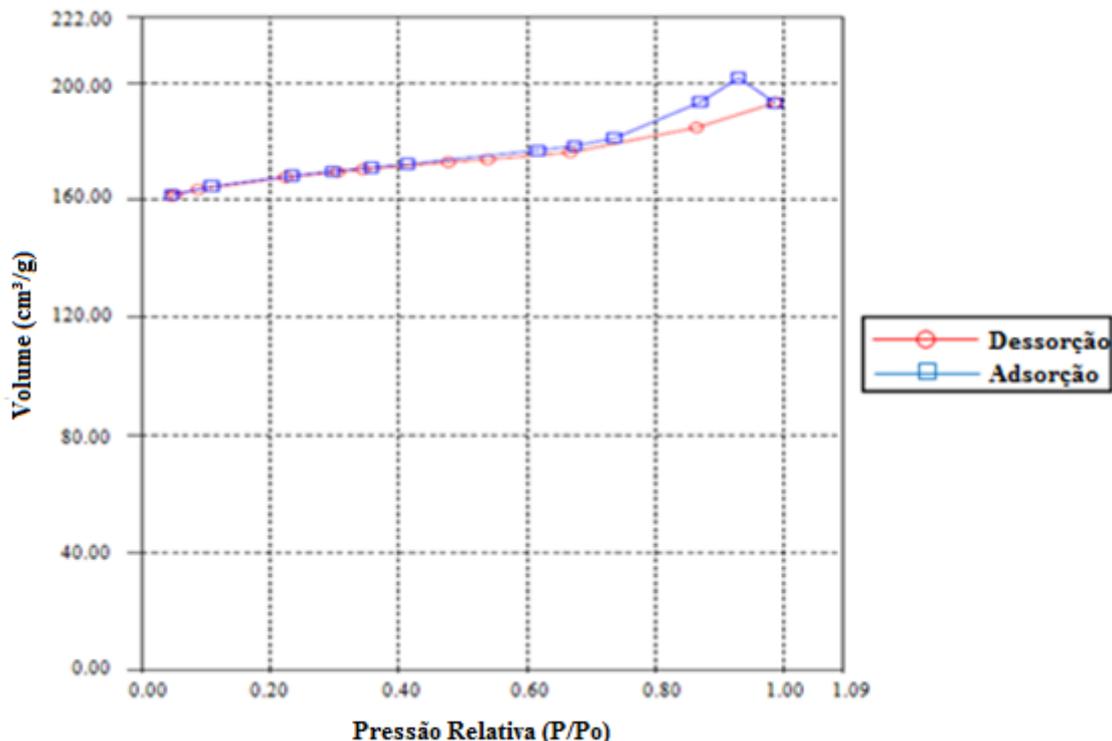


FIGURA 4.6 – Isoterma de adsorção e dessorção de N_2 da zeólita sintética Oxan_X.

A isoterma de adsorção – dessorção de N_2 da zeólita sintética Oxan_X tem características das isotermas do tipo I, típica de materiais com presença de microporos (faixa $\Theta_m < 2\text{nm}$, classificação IUPAC). Nesta zeólita, de um total de poros igual a $0,3102\text{ cm}^3/\text{g}$, os microporos representam 96,35% ($0,2989\text{ cm}^3/\text{g}$) do total de poros. A isoterma desta zeólita com ligeira histerese, embora, apresenta características predominantes de estrutura microporosa, possui, também, uma presença pequena de mesoporos (faixa $2\text{nm} < \Theta_m < 50\text{nm}$, classificação IUPAC) com tamanhos de poros de $104,9\text{ \AA}$. É a zeólita, entre as analisadas, com maior tamanho dos poros ($104,9\text{ \AA}$) e maior volume de microporos ($0,2989\text{ cm}^3/\text{g}$), comparados a zeólita natural ZN 2040. Possui uma grande área específica superficial ($506,6\text{ m}^2/\text{g}$) explicada pelo seu grande volume de microporos.

Como mostrado na FIG. (4.6), a zeólita sintética Oxan_X apresenta isotermas do tipo I para p/p^0 no intervalo entre $1,0 < p/p^0 > 0,1$, com um aumento rápido de adsorção. Estas isotermas são características de adsorção em superfícies abertas, com a formação de múltiplas camadas. Isto é conseguido com adsorventes que possuem microporos e é característica de adsorção em situações mistas de superfícies abertas. A zeólita sintética

Oxan_X possui menor diâmetro médio dos poros (23,6 Å), quando comparada a zeólita natural ZN 2040 (diâmetro médio 48 Å).

Nas FIGURAS (4.7) e (4.8) são apresentadas as curvas de volumes cumulativos de poros (v) e as curvas da distribuição de tamanho dos poros (dv) versus tamanho médio de poros obtidos por adsorção – dessorção de nitrogênio (N_2). A curva da zeólita natural ZN 2040 apresenta um diâmetro médio de seus poros em torno de 48 Å com uma pequena fração de poros na faixa macroporosa (faixa $\Theta_m > 50\text{nm}$, classificação IUPAC) e uma porção maior na faixa microporosa (faixa $\Theta_m < 2\text{nm}$, classificação IUPAC). Nesta curva de volumes cumulativos de poros da zeólita natural ZN 2040 nota-se uma quantidade modesta de gás adsorvido (eixo da ordenada – y), o que se remete a um volume total de poros em torno de $0,0683\text{ cm}^3/\text{g}$, valor comum aos diferentes materiais adsorventes.

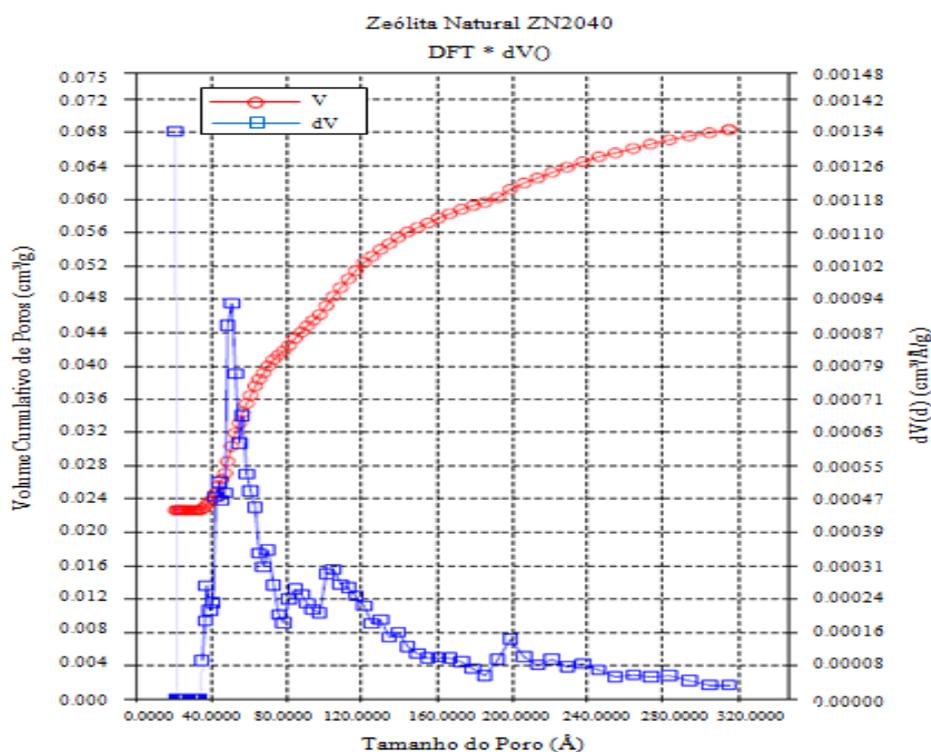


FIGURA 4.7 – Curva de volume cumulativo e distribuição de tamanho dos poros pelo método de derivada do volume dessorvido versus tamanho dos poros da zeólita natural ZN 2040.

Nas curvas de volumes cumulativos de poros pode-se observar que quanto mais gás adsorvido (eixo da ordenada – y), mais porosa, é a amostra. A zeólita Oxan_X, FIG. (4.8) apresentou grande volume de gás adsorvido, conseqüentemente este material

possui elevado volume total de poros, em torno 0,3102 cm³/g. Nota-se, ainda, na curva da zeólita sintética Oxan_X a tendência predominante de poros na faixa microporosa (faixa $\Theta_m < 2\text{nm}$, classificação IUPAC).

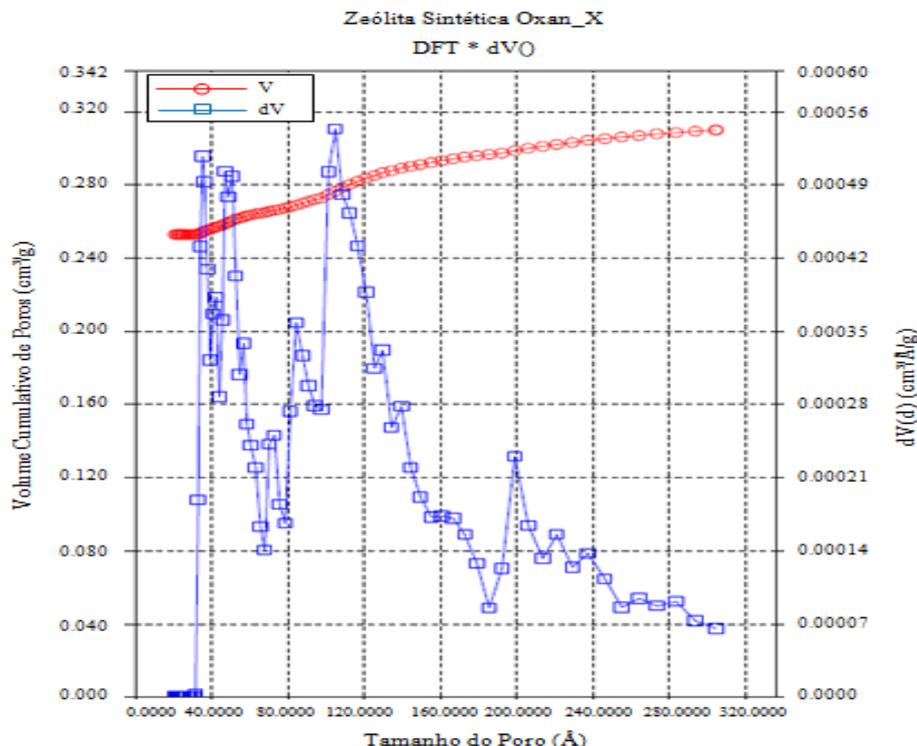


FIGURA 4.8 – Curva de volume cumulativo e distribuição de tamanho dos poros pelo método de derivada do volume dessorvido versus tamanho dos poros da zeólita sintética Oxan_X.

As FIGURAS (4.7) e (4.8) exibem, ainda, as curvas da derivada logarítmica do volume dessorvido versus tamanho dos poros segundo o modelo DFT Monte Carlo. As amostras exibem poros numa ampla faixa de tamanhos, sendo que a amostra sintética apresenta picos em torno de 40 Å a 120 Å, já a zeólita natural exibe uma distribuição monomodal com um pico em torno de 50 Å e uma distribuição mais larga na faixa macroporosa (faixa $\Theta_m > 50\text{nm}$, classificação IUPAC). A amostra da zeólita sintética Oxan_X exibe distribuição polimodal com picos próximos a 50 Å, 70 Å, 80 Å, 100 Å, 200 Å.

Na FIGURA (4.9) está representado a proporção entre o volume total de poros e o volume dos microporos (faixa $\Theta_m < 2\text{nm}$, classificação IUPAC) para cada zeólita. A zeólita sintética Oxan_X apresentou maior volume total de poros e, conseqüentemente, maior volume de microporos.

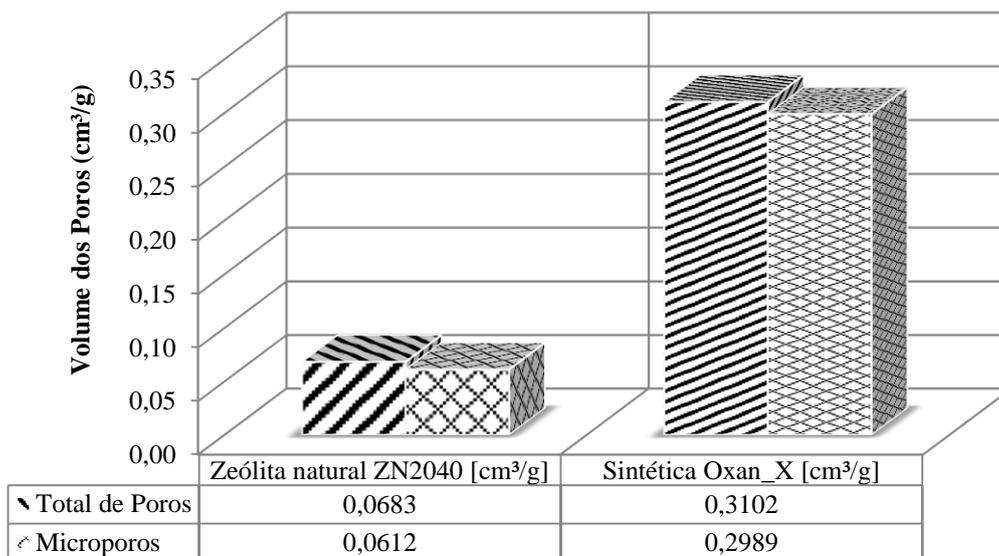


FIGURA 4.9 – Comparativo entre o volume total de poros com o volume dos microporos das zeólitas: natural ZN 2040 e sintética Oxan_X.

Os microporos representam 89,60% do total de poros na zeólita natural ZN 2040 e, para a zeólita sintética Oxan_X, representa 96,35%, do total de poros. A FIG. (4.10) mostra as áreas superficiais específicas de cada amostra, determinadas pelo método Multiponto BET. A zeólita sintética Oxan_X apresenta área superficial em torno de 10 (dez) vezes maior quando comparada com a zeólita natural ZN 2040.

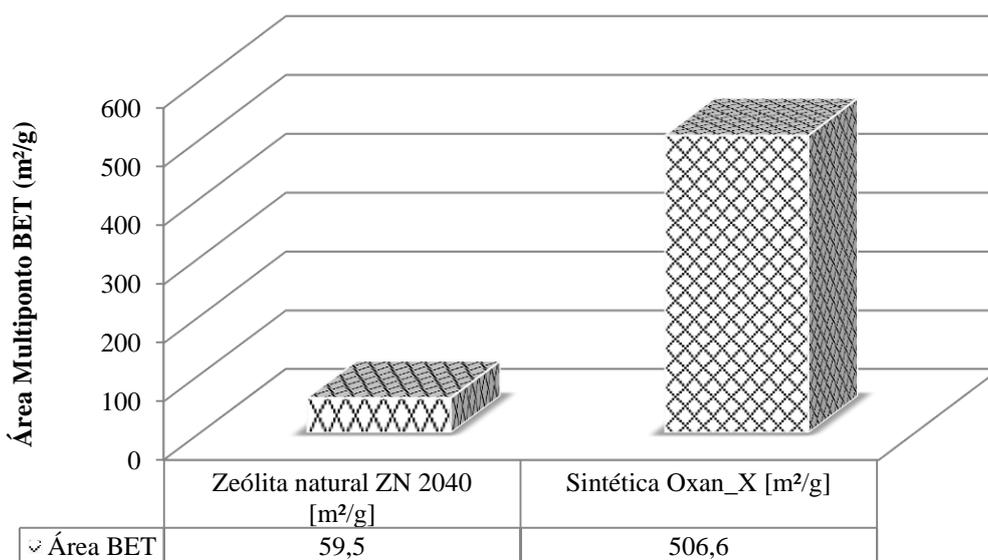


FIGURA 4.10 – Áreas superficiais específicas pelo método Multiponto BET das zeólitas: natural ZN 2040 e da sintética Oxan_X.

Os resultados comprovam a relação da existência do maior volume de microporos com a área superficial específica, isto é, a zeólita Oxan_X que possui maior volume de microporos, também, possui a maior área superficial.

A TABELA (4.2) mostra de forma agrupada as principais propriedades físicas específicas determinadas pelo método BET multipontos na faixa de p/p^0 entre 0,033 e 0,305 para as amostras das zeólitas, natural ZN 2040 e sintética Oxan_X.

TABELA 4.2
Propriedades físicas dos adsorventes testados.

Adsorventes	Área Superficial Específica		Porosidade			
	Multiponto BET (m ² /g)	Volume Total Poros (cm ³ /g)	Diâmetro Médio (Å)	Largura dos Poros [modo] (Å)	Volume microporos <200 (Å) (cm ³ /g)	DFT (Monte Carlo) – Volume Poros (cm ³ /g)
Natural ZN 2040	59,5	0,0683 (<315 Å)	48	21,1	0,0612	0,068
Sintética Oxan_X	506,6	0,3102 (<304,7Å)	23,6	104,9	0,2989	0,310

Os dados tabulados são uma síntese dos resultados obtidos das isotermas de adsorção, considerando o modelo DFT Monte Carlo. A partir deste modelo, foram retirados os parâmetros apresentados na tabela amostra. Em síntese a zeólita Oxan_X possui propriedades físicas distintas quando seus números são confrontados com os da zeólita natural ZN 2040, com área superficial, volumes de poros e microporos em torno de cinco vezes maiores. Estas características físicas das zeólitas natural ZN 2040 e da sintética Oxan_X, vão de encontro aos dados obtidos pelos espectrogramas de fluorescência de raios-x, que mostram a razão *Si/Al* de ocorrência, na estrutura molecular, serem distintas para cada adsorvente. Esses elementos, em suas devidas concentrações, conferem características singulares aos materiais adsorventes com relação à organização espacial e formação de supercavidades e canais intrapartículas extensos, além de fundamentalmente influenciarem no caráter básico ou ácido do material.

A razão pelo qual o diâmetro médio dos poros da zeólita natural ZN 2040 (48 Å) serem o dobro do diâmetro médio da zeólita sintética Oxan_X é explicado pela diferença destes dois materiais quanto à presença de elementos químicos silício e alumínio em suas estruturas. Sendo que na zeólita natural esta razão Si/Al é 3,75 vezes maior do que na zeólita sintética. Em outras palavras a zeólita natural ZN 2040 possui três vezes menos átomos de alumínio (Al) em sua estrutura.

4.1.5 Massa Específica do Material Poroso

As medições de volume e massa foram realizadas entre 24 °C a 26 °C, obtendo-se densidades relativas entre 0,9972 g/cm³ e 0,9967 g/cm³, respectivamente. Foram realizadas três medições e as análises de incertezas das medições foram realizadas conforme metodologia do Guia ISO para Expressão da Incerteza da Medição.

Os resultados obtidos para a massa específica da zeólita natural ZN 2040 e da zeólita sintética Oxan_X, estão sumarizados na TAB. (4.3).

TABELA 4.3
Massas específicas dos sólidos adsorventes por intrusão de água.

Grandeza	Zeólita natural ZN 2040	Zeólita sintética Oxan_X
Temperatura da água (°C)	24 - 26	24 - 26
Densidade da água (g/cm ³)	0,9972	0,9970
Massa específica das zeólitas (g/cm ³)	2,1044 ± 0,0001	2,2429 ± 0,0016

A zeólita sintética Oxan_X apresentou maior massa específica quando comparada a zeólita natural ZN 2040, embora a zeólita Oxan_X possua maior número de poros o diâmetro dos poros da zeólita natural são maiores, em uma relação de duas vezes, o diâmetro dos poros da zeólita sintética Oxan_X. As massas específicas são equivalentes aos dados fornecidos pelos fornecedores das zeólitas, em média, 2,1 g/cm³, conforme apresentado na metodologia.

4.1.6 Síntese dos Resultados da Caracterização dos Adsorventes

A caracterização dos adsorventes visa conhecer as características químicas e físicas dos materiais adsorventes para melhor interpretação e compreensão do processo adsorptivo, dos gases CO_2 , gases precursores de efeito estufa e de gases de emissões veiculares.

Ambos os materiais adsorventes apresentaram características singulares. A zeólita natural ZN 2040, em sua composição química, apresenta alta concentração do elemento químico silício (*Si*) e moderada intensidade de alumínio (*Al*), quando, comparado aos outros elementos químicos que constituem sua estrutura molecular. O alumínio é um elemento de fundamental importância na organização geométrica do arranjo cristalino de aluminossilicatos. Nesta zeólita a relação *Si/Al* está numa razão de 6:1 o que lhe confere uma estrutura com caráter ácido e diâmetro médio de poros, até 2 (duas) vezes maiores, do que o diâmetro dos poros da zeólita sintética Oxan_X, cuja relação *Si/Al* é na ordem de 1,6:1, isto é, a zeólita sintética apresenta alta abundância do elemento químico alumínio (*Al*), responsável fundamentalmente pelo alto caráter básico deste material.

No difratograma da zeólita natural ZN 2040 o conjunto de picos em 2θ (ângulo entre o raios-X e a amostra, quando a lei de Bragg é satisfeita) são característicos da Clinoptilolita com traços de Mordenita e a presença de Heulandita, fortes indícios de um sistema cristalino monoclinico com traços ortorrômbico, característico da Mordenita. A zeólita sintética Oxan_X, apresenta picos característicos da estrutura faujasita (FAU). As amostras das zeólitas apresentam comportamentos diferentes de perdas de massa por aquecimento sendo a zeólita natural ZN 2040 mais estável em relação à perda de massa total. A amostra da zeólita sintética Oxan_X, embora possua um caráter básico, ainda, apresenta sítios ácidos-básicos conjugados, além de ter maior sensibilidade para a perda de massa total. Ambas zeólitas mostraram boa estabilidade térmica na faixa de temperatura dos gases de exaustão na coluna de leito fixo. Temperatura em média de 231,3 °C.

Para a determinação da área superficial pelo método BET, as isotermas de adsorção/dessorção da zeólita natural ZN 2040 apresenta características de isotermas do tipo IV, uma curva isotérmica de histerese, que está associada com a condensação

capilar nos mesoporos (faixa $2\text{nm} < \Theta_m < 50\text{nm}$, classificação IUPAC) e está limitada para altas relações de p/p^0 . A seção introdutória desta isoterma é atribuída à adsorção em mono multicamada. Já a zeólita sintética Oxan_X apresenta isotermas tipo I com características de adsorção em superfícies abertas, com a formação de múltiplas camadas e grande volume de microporos (faixa $\Theta_m < 2\text{nm}$, classificação IUPAC). A zeólita Oxan_X apresentou grande volume de gás adsorvido, conseqüentemente este material possui elevado volume total de poros. Com exceção do diâmetro médio dos poros, a zeólita sintética Oxan_X apresenta características físicas, área superficial, volume total de poros, largura dos poros, volume de microporos e massa específica superiores à zeólita natural ZN 2040.

Nas curvas de volumes cumulativos de poros (v) e as da distribuição de tamanho dos poros (dv), a zeólita natural ZN 2040 exhibe perfil singular em relação à curva da zeólita sintética Oxan_X. O diferencial no perfil da curva da zeólita natural se deve ao diâmetro médio de seus poros serem quase o dobro do diâmetro médio da zeólita sintética Oxan_X. Todas as amostras apresentam uma pequena fração de poros na faixa macroporosa (faixa $\Theta_m > 50\text{nm}$, classificação IUPAC) e uma porção maior na faixa microporosa (faixa $\Theta_m < 2\text{nm}$, classificação IUPAC), sendo que a zeólita sintética Oxan_X apresentou maior volume ($0,3102\text{ cm}^3/\text{g}$) de poros entre as amostras analisadas. As principais características dos adsorventes estão sumarizadas na TAB. (4.4).

TABELA 4.4

Características químicas, estrutural e física das zeólitas natural ZN 2040 e sintética Oxan_X.

Características	Adsorventes	
	Zeólita natural ZN 2040	Zeólita sintética Oxan_X
Relação <i>Si/Al</i>	6:1	1,6:1
Relação <i>Si/Fe</i>	10,5:1	22,5:1
Relação <i>Si/Ca</i>	10,2:1	27,5:1
Relação Si/outros metais	13,1:1	67:1
Caráter ácido-básico	Caráter ácido	Caráter básico com poros ácidos-básicos conjugados
Análise estrutural	Clinoptilolita com traços Mordernita e Heulandita	Faujasita (FAU)
Estabilidade a perda de massa (250 °C)	Estável	Sensível
Tipo de isoterma (classificação IUPAC)	Tipo IV	Tipo I
Área superficial (m ² /g)	59,5	506,6
Volume total de poros (cm ³ /g)	0,0683	0,3102
Diâmetro Médio (Å)	48	23,6
Presença de macroporos	Grande	Pequena
Tamanho dos Poros (Å)	21,1	104,9
Presença de mesoporos	Grande	Grande
Presença de microporos	Pequena	Grande
Massa específica (g/cm ³)	2,1044	2,2429

A zeólita sintética Oxan_X com melhor desempenho, apresenta características peculiares como moderada relação entre os elementos químicos *Si/Al* (1,6:1), alta relação *Si/Fe* (22,5:1) e *Si/Ca* (27,5:1), possui características de poros ácidos-básicos conjugados. Além de apresentar uma estrutura cristalina semelhante a Faujasita (FAU), tem isoterma do Tipo I com presença elevada de microporos, alta área superficial, em torno, de 506,6 m²/g, com volume total de poros de 0,3102 cm³/g e, diâmetro médio de 23,6 Å. Esta zeólita Oxan_X apresenta, ainda, maior sensibilidade à perda de água de hidratação e com pequena presença de macroporos possui massa específica de 2,2429 g/cm³. Já a zeólita natural ZN 2040 com estrutura cristalina da Clinoptilolita, tem relação alta entre *Si/Al* (6:1) e moderada dos demais metais, 10,5:1 de *Si/Fe* e 10,2:1 de *Si/Ca*. Com caráter ácido e baixa área superficial (59,5 m²/g), a zeólita natural tem isotermas Tipo IV com grande presença de mesoporos com diâmetro médio de 48 Å e, baixa presença de microporos.

4.2 Resultados da Temperatura no Sistema de Exaustão Veicular

A TABELA (4.5) mostra as temperaturas medidas em cada ponto, FIG. (3.10), da linha do escapamento do veículo Idea 1.4 8V Motor Fire e, valores dos veículos Novo Uno 1.4 e Idea 1.8 para comparativo com os dados de medições.

TABELA 4.5
Temperatura na linha do sistema de escapamento do Idea 1.4 8V Fire.

Pontos Instrumentados	Temperaturas (°C)					
	Idea 1.8 8V E_torq	Uno 1.4 8V Fire	Idea 1.4 8V Fire			
			Máx.	Pico Máx.	Média	Máx.
P1 Entrada do Conversor Catalítico	873,8	899,2	732,6	899,1	815,8	899,1
P2 Saída do Conversor Catalítico	894,7	896,9	673,4	854,9	764,1	854,9
P3 Curva do Close-Couple	657,2	530,2	379,0	521,6	450,3	521,6
P4 Flexível	304,7	370,4	162,3	285,5	223,9	285,5
P5 Entrada do Abafador de ruído Intermediário	353,3	442,7	271,8	432,6	352,2	432,6
P6 Saída do Abafador de ruído Intermediário	199,9	217,1	137,8	263,6	200,7	263,6
P7 1ª Curva Após Intermediário	457,5	475,4	280,5	449,4	364,9	449,4
P8 2ª Curva Após Intermediário	466,3	457,6	344,1	494,2	419,1	494,2
P9 Entrada do Abafador de ruído Posterior	276,3	201,0	132,9	262,6	197,7	262,6
P10 Saída do Abafador de ruído Posterior	455,1	238,0	164,4	298,2	231,3	298,2
P11 Ponteira	282,5	378,9	148,6	273,3	210,9	273,3

A temperatura média no abafador de ruído posterior, local onde está montada a coluna de leito fixo de fluxo horizontal, está em torno de 231,3 °C. Este parâmetro fornece a temperatura em que irá ocorrer à adsorção. Nesta temperatura ambas zeólitas apresentam boa estabilidade térmica quanto à perda de massa, conforme mostrado nas FIGs. (4.3) e (4.4). A temperatura na coluna de leito fixo está abaixo das temperaturas máximas suportadas (1300 °C) pelos adsorventes utilizados para empacotamento das colunas, mas acima da temperatura onde ambas as zeólitas perdem a água de hidratação. Portanto, a temperatura do sistema de exaustão veicular não tem influência sobre as características químicas, físicas ou estruturais das zeólitas usadas para empacotamento das colunas de leito fixo.

4.3 Resultados das Emissões Veiculares de Referência e Comparação com os Processos de Captura

Nesta seção são mostrados os resultados das concentrações de CO_2 , dos gases precursores de efeito estufa, (CO), e das emissões veiculares (NO_x , $NMHC$ e THC) no ciclo FTP-75. Os ensaios de emissões foram realizados em ambiente sob condições de umidade e temperatura controlados, na cidade de Belo Horizonte – MG – Brasil com pressão atmosférica de 93,19 kPa e temperatura ambiente entre 293,65 e 298,15 K. Todos os resultados foram corrigidos para a condição-padrão de temperatura e pressão (293,15 K e 101,325 kPa), conforme especificações das normas ABNT. O tratamento das incertezas de medições, realizadas conforme descrito no Apêndice A, foram considerados para todos os resultados. As emissões são determinadas considerando as fontes de incertezas combinadas, para uma ocorrência dos valores medidos correspondente a 95% de intervalo de confiança.

4.3.1 Emissões de Gás de Efeito Estufa, CO_2 , em Cada Ensaio de Emissão Veicular

Inicialmente nas FIGs. (4.11) e (4.12) são mostrados, de forma individualizada, os resultados das emissões de CO_2 quando o veículo opera com Gasolina 22% AEAC em ciclo urbano e estrada, com o emprego das diferentes zeólitas. Nas diferentes configurações: veículo referência, veículo com coluna empacotada com a zeólita natural ZN 2040 e com a zeólita sintética Oxan_X, os três ensaios mostram coerência nos resultados, não apresentando dispersão acentuada entre os ensaios. A FIG. (4.11) apresenta as emissões em cada ensaio com combustível Gasolina 22% AEAC, no ciclo urbano, cujas emissões de CO_2 aparecem reduzidas somente no Ensaio 3 com o uso da zeólita Oxan_X e, nos demais ensaios apresentou aumento.

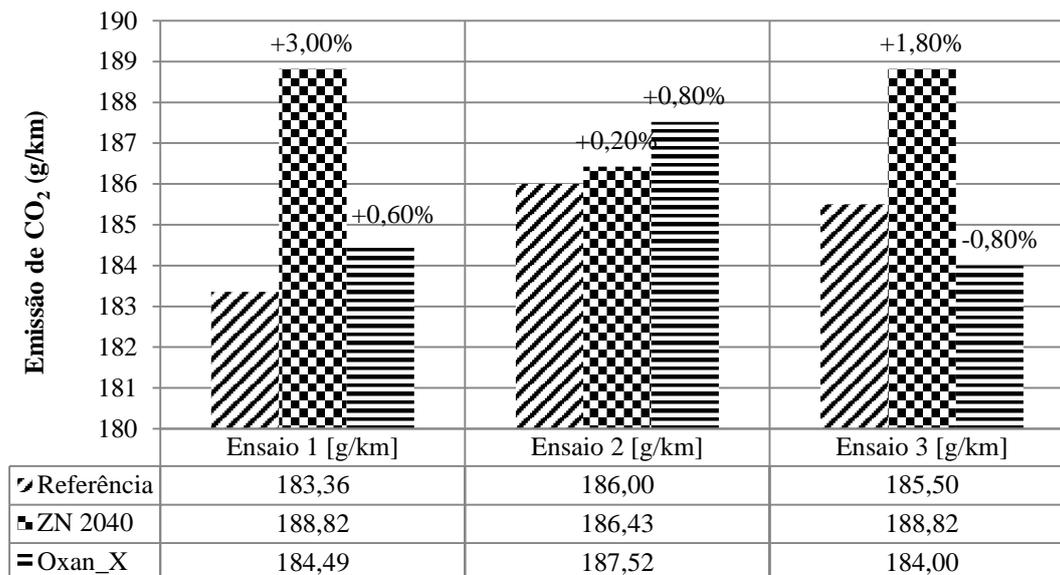


FIGURA 4.11 – Emissão de CO₂ de cada ensaio de emissão no ciclo urbano com Gasolina 22% AEAC.

Os resultados do ciclo estrada com Gasolina 22% AEAC estão representados na FIG. (4.12).

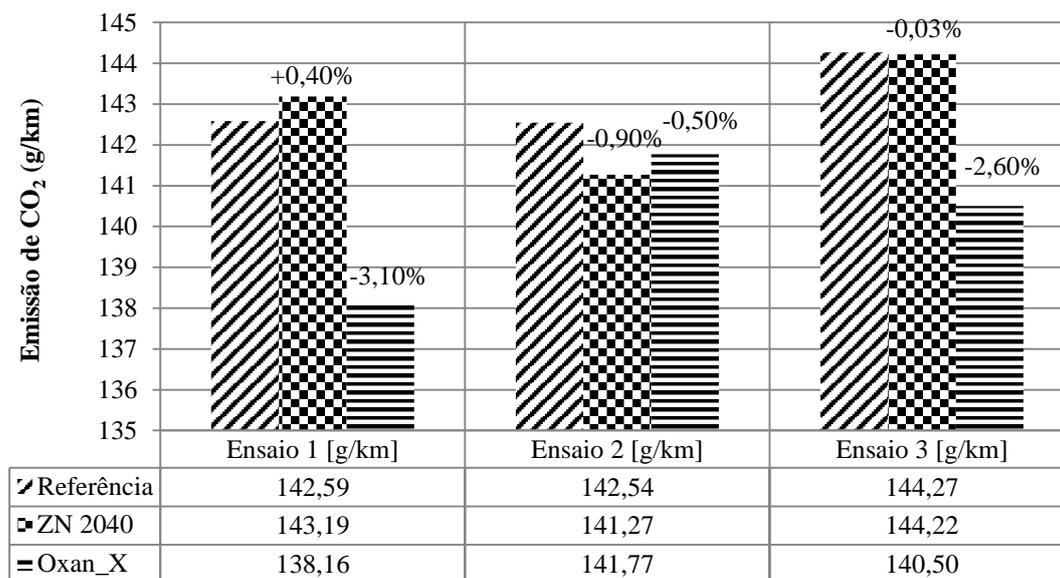


FIGURA 4.12 – Emissão de CO₂ de cada ensaio de emissão no ciclo estrada com Gasolina 22% AEAC.

Com o combustível Gasolina 22% AEAC, no ciclo urbano, os resultados individualizados não incluem as incertezas das medições e, observou-se redução nas emissões de CO₂ somente no ensaio 3, quando foi utilizado a coluna preenchida com zeólita Oxan_X e, nos ensaios 1 e 2 foram observados aumento nas emissões do CO₂, mais acentuado quando se utiliza a zeólita natural ZN 2040 que apresentou aumento nos

três ensaios, nesta condição de operação. No ciclo estrada, o uso da coluna de leito fixo preenchida com zeólita sintética Oxan_X mostra uma tendência de redução nas emissões de CO_2 , nos ensaios 1 e 2, de aproximadamente 3,00% e com a zeólita natural ZN 2040 uma redução de 0,9% e 0,5% nos ensaios 1 e 2 e, 0,4% de aumento no ensaio 1. A incerteza combinada nos resultados dos ensaios individualizados não está sendo considerada.

Nas FIGs. (4.13) e (4.14) são mostrados os resultados, de cada ensaio de emissões, quando se utiliza combustível Etanol hidratado, em 100% de volume, no ciclo urbano e estrada, respectivamente.

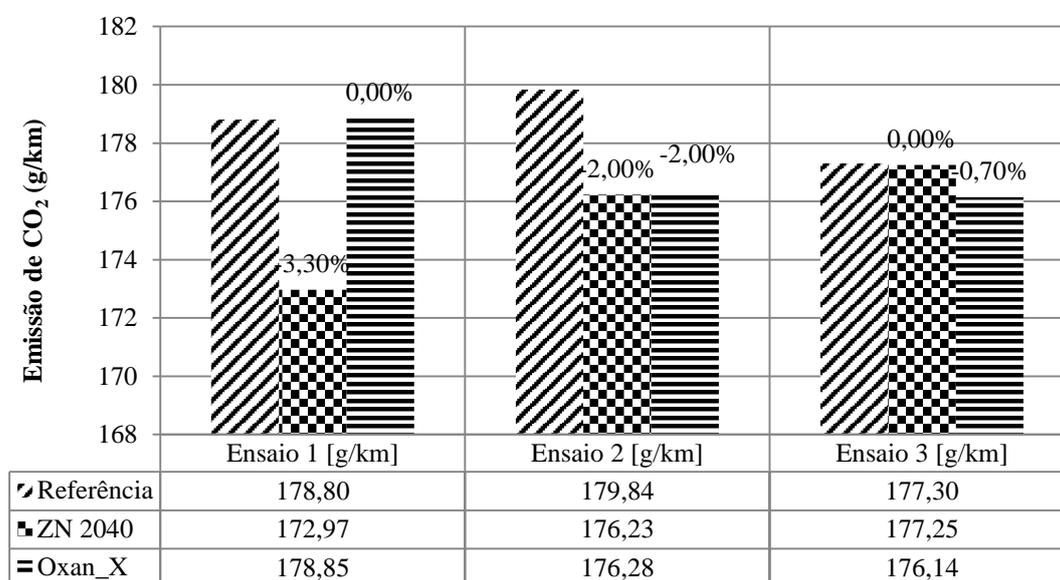


FIGURA 4.13 - Emissão de CO_2 de cada ensaio de emissão no ciclo urbano com Etanol hidratado.

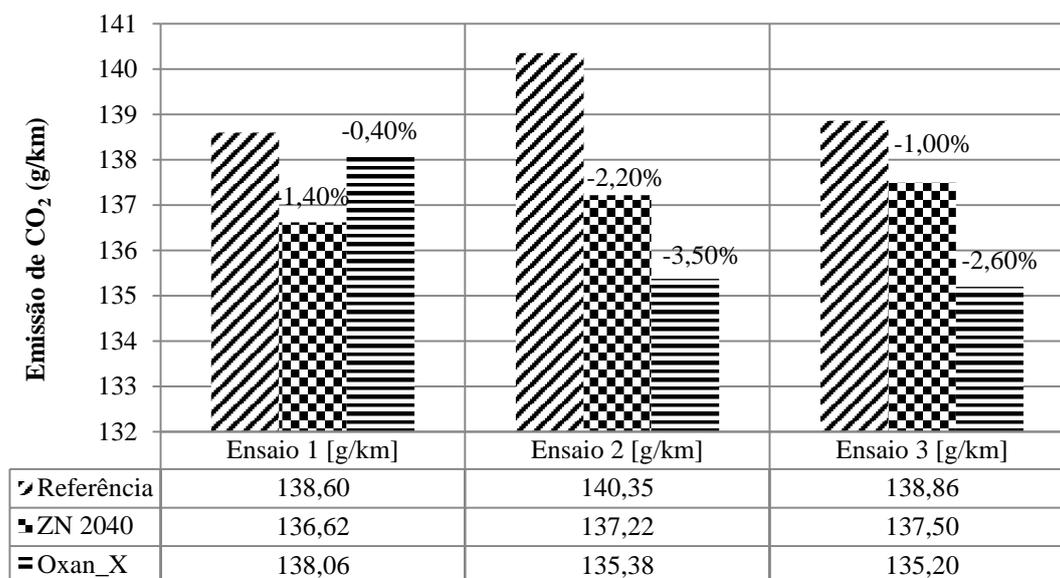


FIGURA 4.14 - Emissão de CO_2 de cada ensaio de emissão no ciclo estrada com Etanol hidratado.

Os resultados mostram uma tendência na redução de CO_2 , no ciclo urbano com Etanol, em média, de 2,00%, com a zeólita sintética Oxan_X e de 3,00%, com o uso da zeólita natural ZN 2040. No ciclo estrada há uma tendência à redução de CO_2 de 3,50%, aproximadamente, com a zeólita sintética Oxan_X e de 2,00%, com o uso da zeólita natural ZN 2040. Nos resultados dos ensaios individualizados não está incluído as incertezas combinadas das medições. Portanto, estes resultados mostram apenas a tendência na redução das emissões de CO_2 .

As FIGURAS (4.15) e (4.16) mostram a consolidação dos resultados com ambos combustíveis considerando o ciclo combinado dado pela norma da ABNT NBR 7024 (2002), que determina a média ponderada de percurso no ciclo urbano e estrada na proporção de 55% e 45% respectivamente.

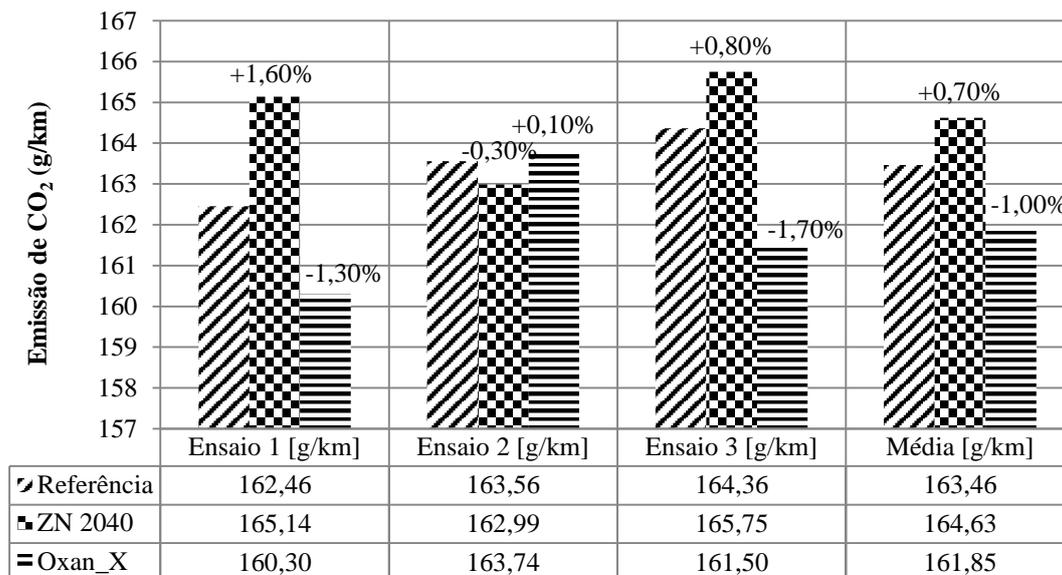


FIGURA 4.15 - Emissão de CO₂ de cada ensaio de emissão em ciclo combinado (55% urbano e 45% estrada) com Gasolina 22% AEAC.

Em uma média geral, a zeólita natural ZN 2040, no ciclo combinado, apresentou tendência à elevação nos níveis de CO₂ em torno de 0,70%, quando se compara os ensaios individualizados. A zeólita sintética Oxan_X mostra uma tendência de redução de 1,00%, no ciclo combinado com Gasolina 22% AEAC. Estes resultados não consideram as incertezas combinadas das medições, portanto, indicam apenas a tendência à redução de CO₂ com o uso das zeólitas. Os resultados com o tratamento das incertezas combinadas totais estão apresentados nas próximas subseções. A FIG. (4.16) traz os resultados do ciclo combinado (55% urbano e 45% estrada) com combustível Etanol.

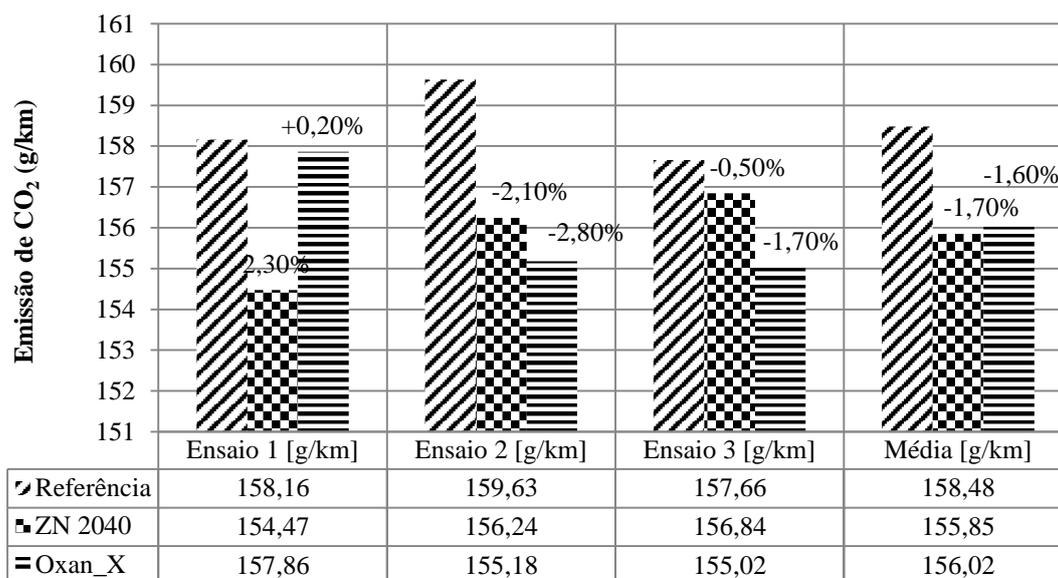


FIGURA 4.16 - Emissão de CO₂ de cada ensaio de emissão em ciclo combinado (55% urbano e 45% estrada) com Etanol.

Operando com Etanol no ciclo combinado, ambas zeólitas, natural e sintética, tendem a uma redução de 1,60% e 1,70%, respectivamente, das emissões de CO₂ ao meio ambiente.

Com estes resultados, também é possível avaliar a não ocorrência de saturação das zeólitas, utilizadas no empacotamento da coluna de leito fixo de fluxo horizontal. Em todos os casos, o ensaio três, também obteve tendência à redução nas emissões de CO₂. Os resultados individualizados dos demais gases de emissões estão apresentados no Apêndice B.

4.3.2 Resultados das Emissões dos Gases de Efeito Estufa CO₂ e Precursores

As FIGURAS (4.17) a (4.19) mostram os resultados das emissões do gás de efeito estufa, CO₂, considerando a média de três ensaios de emissões, para cada configuração do veículo, com os respectivos tratamentos das incertezas combinadas totais. Estas incertezas consideram: incertezas de medições em três amostras, incertezas de leituras e incertezas das emissões, conforme detalhado nos Apêndices A e B.

Com incerteza combinada total, de 0,70%, detalhado nos Apêndices A e B, a FIG. (4.17), mostra as emissões de dióxido de carbono, (CO₂), nos percursos urbanos e

estrada do ciclo FTP-75, utilizando o Etanol hidratado combustível. Os resultados indicam que: com o uso das colunas de leito fixo de fluxo horizontal, instaladas no sistema de exaustão veicular, empacotadas com a zeólita natural ZN 2040 e a zeólita sintética Oxan_X, as emissões de dióxido de carbono, (CO_2), são mitigadas em níveis consideráveis, principalmente, quando se trata da aplicação em sistemas de produção em grandes escalas. Como é o caso dos veículos automotores.

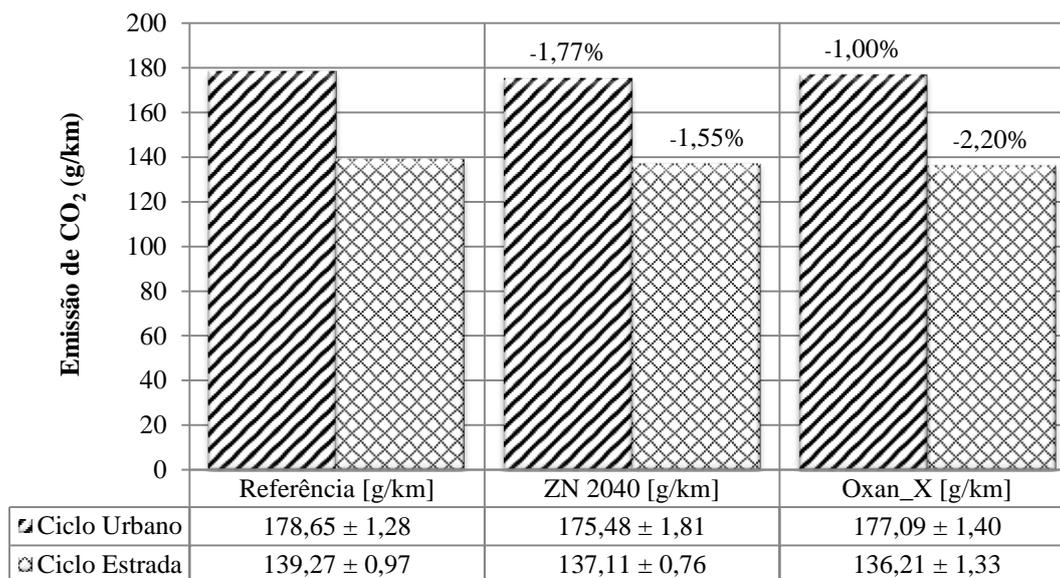


FIGURA 4.17 – Emissões de dióxido de carbono (CO_2) com Etanol, urbano e estrada do ciclo FTP-75.

Obteve-se com a zeólita natural ZN 2040, em ciclo urbano, redução equivalente a 1,77% e, no ciclo estrada, de 1,55%, nas emissões de CO_2 . A zeólita sintética Oxan_X reduziu as emissões de CO_2 em 1,00%, no ciclo urbano e 2,20%, no ciclo estrada, com Etanol. Estas reduções são conseguidas com quantidade mássica igual a 2,00 kg de cada adsorvente, nas colunas de leito fixo. O aumento do volume de zeólitas na coluna de leito fixo representa maior quantidade de dióxido de carbono, (CO_2), e de gases precursores de efeito estufa adsorvidos. Principalmente pelo ao aumento da área e volume de poros disponíveis para adsorção. Portanto, aumentando a quantidade mássica de adsorventes na coluna, aumentará, também, a quantidade de gases de efeito estufa adsorvidos na coluna.

Os resultados das emissões de CO_2 , quando o veículo está operando com Gasolina 22% AEAC, são apresentados na FIG. (4.18). Foram obtidos para as colunas de leito fixo de

fluxo horizontal preenchidas com os adsorventes zeólita natural ZN 2040 e a zeólita sintética Oxan_X.

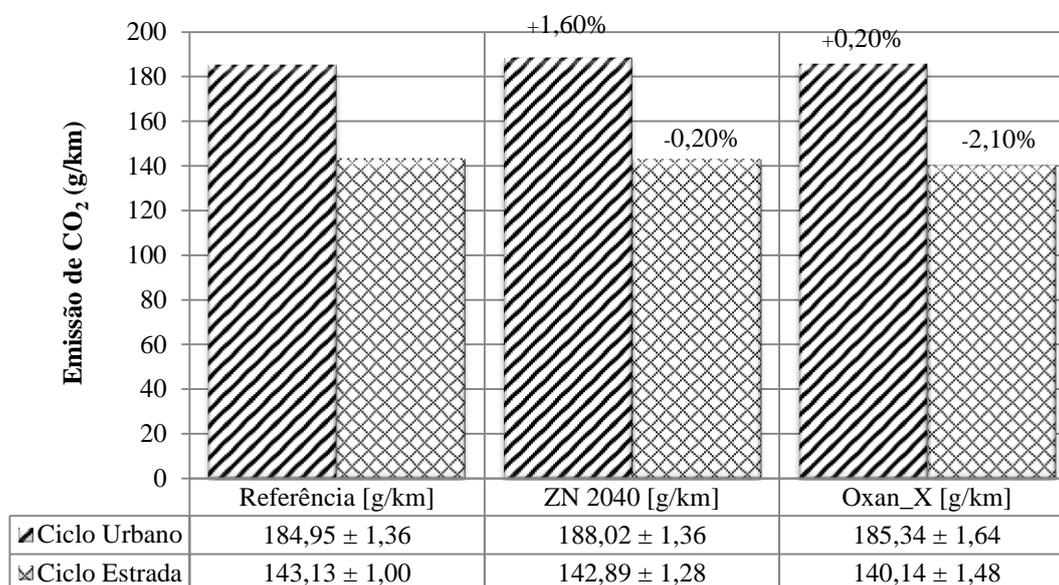


FIGURA 4.18 – Emissões de dióxido de carbono (CO_2) com Gasolina 22% AEAC, urbano e estrada do ciclo FTP-75.

Os resultados com Gasolina 22% AEAC mostram que, considerando o ciclo urbano isoladamente, há uma tendência ao aumento da emissão de CO_2 , em torno de 1,60%, utilizando a coluna preenchida com a zeólita natural ZN 2040. Com a zeólita sintética Oxan_X, o aumento registrado de 0,20%, está na faixa da incerteza combinada total. Portanto, não se pode afirmar aumento ou redução nas emissões de CO_2 , neste caso. No ciclo estrada, com a zeólita natural ZN 2040, também, não se pode afirmar redução ou aumento, pois, a redução, também de 0,20%, nas emissões de CO_2 , está dentro da faixa de incertezas combinadas totais das medições. Com a zeólita sintética Oxan_X, ocorreu redução, em torno de 2,10%, nas emissões de CO_2 no ciclo estrada.

Os resultados das emissões de CO_2 podem ser dados também considerando emissões combinadas, isto é, seguindo a mesma linha de cálculo do consumo combinado dado pela norma da ABNT NBR 7024 (2002). Determina-se a média ponderada das emissões de CO_2 no ciclo urbano e em estrada na proporção de 55% e 45%, respectivamente. Estes resultados para as diferentes configurações do veículo são mostrados na FIG. (4.19).

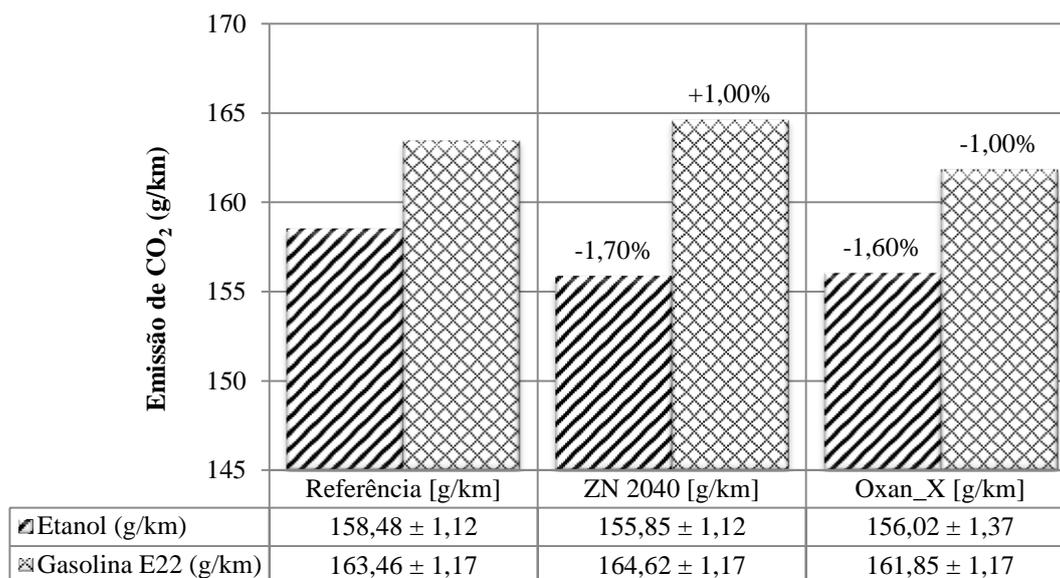


FIGURA 4.19 – Emissões de dióxido de carbono (CO_2) em percurso combinado (55% urbano e 45% estrada) ciclo FTP-75, com Etanol e Gasolina 22% AEAC.

No percurso combinado, com a zeólita natural ZN 2040, obtêm-se uma redução, nas emissões de CO_2 , de, aproximadamente, 1,70% e, com a zeólita sintética Oxan_X, uma redução de 1,60%, quando se utiliza Etanol combustível. Operando com Gasolina 22% AEAC a zeólita natural ZN 2040 aumenta a emissão de CO_2 , em torno de 1,00% e, ao contrário, ocorre uma redução de 1,00%, com a zeólita sintética Oxan_X. Utilizando o combustível Gasolina 22% AEAC a razão de dióxido de carbono, (CO_2), produzidos na câmara de combustão do veículo, confrontado com a quantidade produzida pelo combustível Etanol, é da ordem de 8:2, além dos vapores de água (H_2O), em uma razão de 9:3 e dos gases nitrogênio (N_2), numa proporção de 47:11. Estes números mostram que na combustão completa da Gasolina 22% AEAC, as quantidades de dióxido de carbono (CO_2), moléculas de água (H_2O) e gás nitrogênio (N_2), podem ser até 4 (quatro) vezes maiores do que na combustão completa do Etanol combustível.

Aumento ou excesso de CO nos gases de emissões, sob altas temperaturas, podem facilmente serem oxidados a CO_2 , no sistema de exaustão. Com conseqüente elevação dos níveis desse gás, escoando na coluna de leito fixo que, podem ocupar os sítios ativos, disponíveis nas zeólitas da coluna. Os resultados mostram que empregando a zeólita natural ZN 2040, operando com Gasolina 22% AEAC, há maior emissão de CO

em ciclo urbano, também. No ciclo estrada ocorre redução do CO com esta zeólita natural ZN 2040. Esses resultados são discutidos mais à frente.

O uso da coluna de leito fixo, instalada no sistema de exaustão do veículo, pode provocar um regime transiente de funcionamento do motor causando ligeira elevação e picos na temperatura média dos gases de exaustão. Com o motor sob baixas rotações como ocorrem em percursos urbanos, às velocidades de escoamento dos gases de exaustão são menores, aumentando o tempo de exposição desses gases no duto de exaustão. Com baixas solicitações do pedal do acelerador (curso de 8% a 12% de pedal), condição específica de percurso em trajetos urbanos, pode provocar, ainda, depressão na saída do coletor, causando aumento de pressão no coletor de admissão. O sistema de controle do motor tem a característica de mapeamento das condições de funcionamento em tempo real para, então, operar nas melhores condições de funcionamento que garanta eficiência na conversão.

Os resultados apresentados nas FIGs. (4.39) e (4.40) mostram que os consumos de combustíveis para as três diferentes configurações: veículo referência, coluna ZN 2040 e coluna Oxan_X são os mesmos, embora, os níveis de emissões sejam diferentes. Isto comprova que os excessos de CO e CO_2 não ocorrem por aumento de consumo de combustíveis. Assim, não é possível traçar uma verdade absoluta sobre o aumento de 1,00% nas emissões de CO_2 quando se utiliza a zeólita natural ZN 2040 operando com Gasolina 22% AEAC. Por outro lado, é possível atribuir este fato à presença da coluna de leito fixo no sistema de exaustão e enumerar os principais fatores que contribuem para esta condição, como:

- Com uma superfície menos porosa, a coluna preenchida com a zeólita natural ZN 2040 causa um regime transiente no sistema de exaustão do veículo.
- A porosidade/densidade aparente da coluna com a zeólita natural ZN 2040 é menor quando comparada a porosidade do leito com a zeólita sintética Oxan_X.
- Elevação dos picos de temperaturas no conversor catalítico, em percurso urbano com gasolina. É exigido maior pulverização de combustível cru para resfriamento da zeolítica do conversor catalítico.

- Menor desempenho na conversão catalítica de poluentes, no instante do resfriamento do conversor catalítico, aumenta a presença de CO e de hidrocarbonetos não queimados oxidando na exaustão.
- Ocorrência de oxidação dos gases de combustão, ainda, em altas temperaturas no sistema de exaustão, em face do tempo de exposição pela perda de carga desses gases, quando no percurso urbano. Em que as rotações e a velocidade de escoamento dos gases são menores do que no percurso estrada.
- CO_2 proveniente da oxidação do ácido carbônico, molécula extremamente lábil, formada em uma das etapas da oxidação de hidrocarbonetos não queimados, após a combustão.
- Presença elevada de moléculas de H_2O que podem sofrer hidrólise em meio ácido e fazer o bloqueio de parte dos poros disponíveis, pela disponibilização de cátions ao meio.
- Excesso de monóxido de carbono (CO) nos gases de emissões, provocado por eventual combustão incompleta na câmara. O monóxido de carbono (CO) é uma molécula que se oxida facilmente a CO_2 .
- Mistura rica (excesso de combustível), isto é, menos ar que a correspondente à mistura ideal admitida nos cilindros, uma parte do combustível não é queimada, e a combustão torna-se incompleta. Como resultado as emissões de poluentes e combustíveis não queimados que sofrem oxidação na exaustão veicular, aumentam.
- Eventual ocorrência do fenômeno de detonação, combustão muito rápida da mistura que se encontra além da frente de chama e que ainda não entrou em combustão. Podem elevar os níveis de monóxido de carbono (CO) e de outros poluentes como: THC , $NMHC$ e NO_x , no duto de exaustão, direcionados à coluna de leito fixo. Em determinadas condições de solicitações do pedal de aceleração, pode ocorrer depressão no coletor do escapamento e a pressão na admissão aumenta, causando possível detonação.
- Presença importante dos elementos metálicos Fe , Ca e K , na estrutura da zeólita. São elementos com grande atração eletrostática pelo CO . A zeólita Oxan_X possui maior relação desses metais.

Estes fatores, isoladamente, ou por uma combinação entre eles, contribuem para o aumento da concentração de monóxido de carbono (CO) e, conseqüentemente, do

dióxido de carbono, (CO_2), no sistema de exaustão veicular. Logo, a zeólita ZN 2040 irá adsorver parte das moléculas de CO e CO_2 na coluna de leito fixo. E o excesso desses gases que escoam pela coluna de leito fixo, nestas condições de percurso urbano, com o combustível Gasolina 22% AEAC, serão eliminados na exaustão. Esta mesma condição irá acontecer quando a coluna estiver preenchida com a zeólita sintética Oxan_X. Porém, esta zeólita, com melhor desempenho na adsorção desses gases, não apresentou alteração nas emissões de CO_2 , pois, atua sobre o excesso dos gases, nesta condição de operação.

Tendo uma carga nuclear mais baixa no carbono, o par de elétrons da molécula de CO não é mantido fortemente como ocorre com outros elementos químicos. Consequentemente, o CO tem maior capacidade de funcionar como um doador de par de elétrons, o que o torna facilmente oxidado a CO_2 . Estas características do monóxido de carbono, (CO), com as características estruturais da zeólita natural ZN 2040, associados a maior concentração de moléculas de CO_2 pela queima da Gasolina 22% AEAC, contribuem para o aumento de CO_2 , no ciclo urbano. Quando utiliza a coluna de leito fixo preenchida com zeólita natural ZN 2040, material com pequena área superficial, baixo volume total de poros e pequeno tamanho de poros, comparado à zeólita sintética Oxan_X.

4.3.3 Resultados das Emissões do Monóxido de Carbono (CO)

O monóxido de carbono (CO), gás precursor de efeito estufa, é um dos produtos da combustão incompleta na câmara de combustão em situações de mistura rica (excesso de combustível), portanto, suas emissões são fortemente dependentes da relação ar-combustível. A concentração de CO na câmara de combustão é alta durante o processo de queima, já na fase subsequente, na expansão, parte deste na presença de oxigênio (O_2) é oxidada formando CO_2 . A emissão de CO é determinada pela variação da mistura admitida entre os cilindros.

Os resultados do monóxido de carbono (CO), gás incolor e inodoro, óxido neutro, de caráter covalente, tóxico aos seres vivos por sua alta afinidade com a hemoglobina do sangue que causa falta de oxigênio no organismo, também, contido nos gases de emissões veiculares, classificado como um gás precursor por ser um agente indireto do

efeito estufa está apresentado nas FIGs. (4.20) a (4.22). As emissões de monóxido de carbono (*CO*) foram determinadas após o conversor catalítico de três vias do veículo, do mesmo modo que os demais poluentes. Conforme metodologia para determinação de emissões veiculares dadas pela norma NBR 6601 (ABNT, 2005).

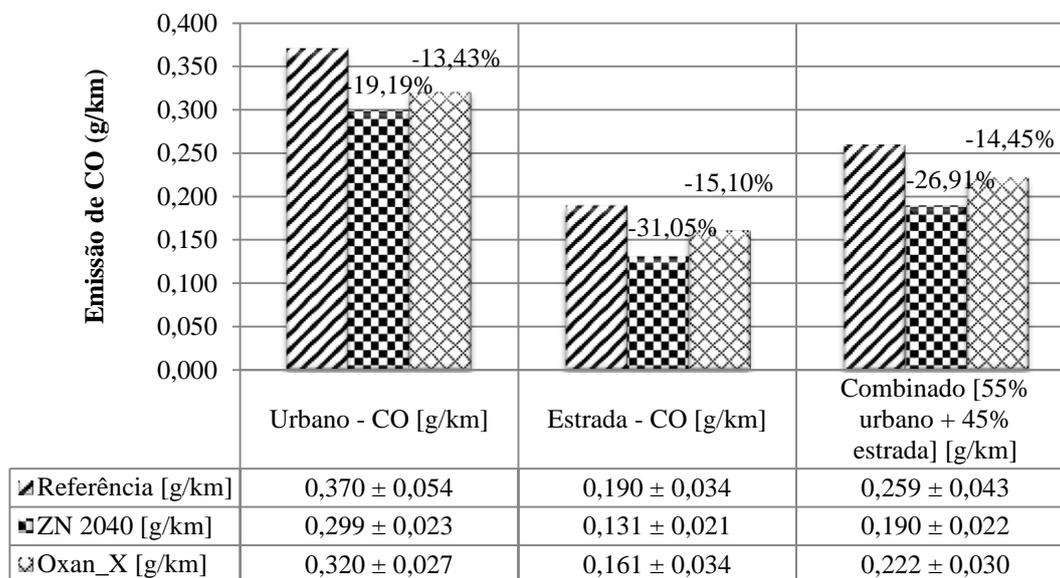


FIGURA 4.20 – Emissões de monóxido de carbono (*CO*) com Etanol combustível, urbano e estrada do ciclo FTP-75.

Operando com Etanol combustível, FIG. (4.20), tanto em ciclo urbano quanto em ciclo estrada, a zeólita natural ZN 2040, proporciona maior redução nas emissões de *CO*, na ordem de 19,19% e 31,05%, respectivamente, quando comparado ao veículo referência. Com a zeólita sintética Oxan_X, também se obteve reduções, embora, mais modestas, mas bastante significativos, isto é, no percurso urbano obtêm-se redução de 13,43% e no percurso estrada, redução de 15,10%, com Etanol. No ciclo combinado (55% urbano e 45% estrada) a zeólita natural ZN 2040 reduz, em torno de 26,91%, e a zeólita sintética Oxan_X consegue-se uma redução de 14,45%, nas emissões de *CO*. O desempenho da zeólita natural é melhor na adsorção de *CO* quando está operando com Etanol.

Os resultados com Gasolina 22% AEAC estão apresentados na FIG. (4.21), em percurso urbano e estrada e, também no ciclo combinado.

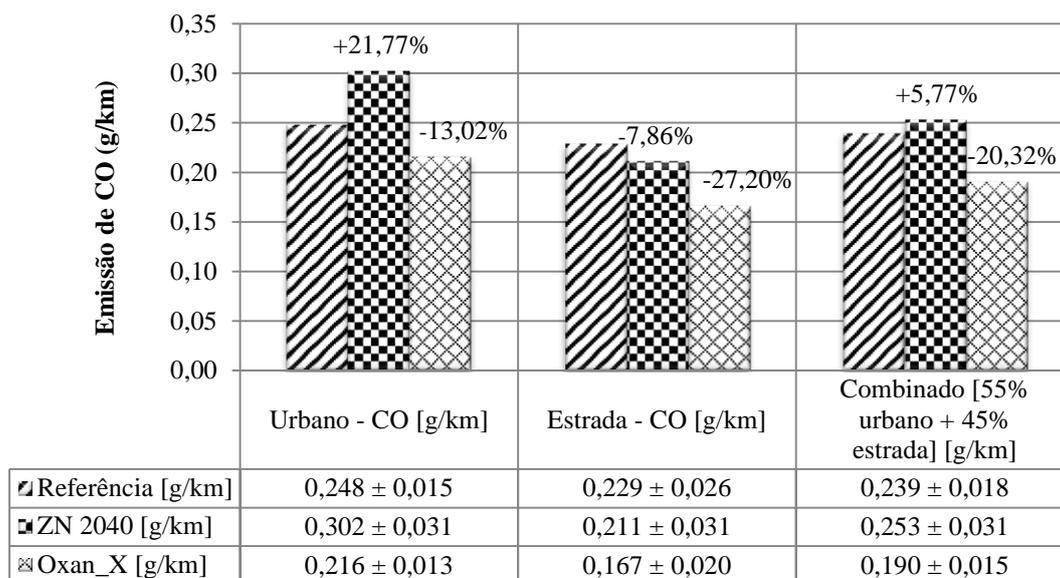


FIGURA 4.21 – Emissões de monóxido de carbono (CO) com Gasolina 22% AEAC, urbano e estrada do ciclo FTP-75.

Com a Gasolina 22% AEAC, tanto em ciclo urbano quanto em ciclo estrada, a zeólita sintética Oxan_X, proporciona maior redução nas emissões de CO, 13,02% urbano e 27,20%, no ciclo estrada. Já a zeólita natural em caminho inverso provocou o aumento nas emissões de CO em 21,77%, no ciclo urbano e redução de 7,86%, no ciclo estrada. Nos resultados do ciclo combinado (55% urbano e 45% estrada) a zeólita sintética Oxan_X reduz, em torno de 20,32%, e a zeólita natural ZN 2040 apresenta aumento de 5,77%, somente no ciclo estrada. No ciclo urbano a zeólita natural apresenta elevação no nível de CO, pelos mesmos motivos que apresenta elevação do CO₂, conforme argumentações apresentadas na subseção anterior.

Os resultados mostraram que ambos os materiais adsorventes, zeólita natural ZN 2040 e zeólita sintética Oxan_X, apresentaram melhor desempenho na adsorção de monóxido de carbono (CO) frente à adsorção de dióxido de carbono (CO₂). Dois fatores fundamentais explicam esta diferença: primeiro pelo tamanho das moléculas do CO, por serem menores, terão acesso facilitado ao interior dos poros dos adsorventes e; segundo pela estrutura cristalina dos adsorventes constituída pela combinação tridimensional de tetraedros dos tipos, SiO₄⁻ e AlO₄⁻, unidos entre si através de átomos de oxigênio. O alumínio sendo um elemento químico trivalente, nos tetraedros, AlO₄⁻, induz cargas negativas na estrutura, as quais são neutralizadas por cátions de compensação. Assim, a molécula de CO, sendo um óxido neutro com disponibilidade de par de elétrons, irá ser

atraída com mais intensidade pela superfície do adsorvente do que o dióxido de carbono, (CO_2), que é uma molécula com relativa estabilidade eletrônica por não possuir par de elétrons disponíveis.

A zeólita sintética Oxan_X, com alta abundância do elemento químico alumínio (Al), em que parte deste, é de cátions trivalentes (Al^{+3}), também, contém em sua estrutura outros metais como: ferro (Fe), cálcio (Ca) e enxofre (S), em quantidades menores, mas com influência preponderante na adsorção. Esses elementos metálicos, de acordo com o seu estado de oxidação na estrutura molecular das zeólitas, provocam uma atração eletrostática forte sobre as moléculas de CO , em face da disponibilidade eletrônica para estabelecer novas ligações químicas que esta molécula possui. Na zeólita natural ZN 2040, está presente, em quantidades moderadas, elementos metálicos como o ferro (Fe), cálcio (Ca) e potássio (K). Elementos metálicos com grande atração eletrostática pelo monóxido de carbono (CO).

O elemento químico ferro (Fe) tem uma atração sobre o gás oxigênio, (O_2), devido à sua disponibilidade eletrônica, entretanto, sua atração pelo monóxido de carbono (CO) podem ser inúmeras vezes maiores, pois a atração eletromagnética entre essas moléculas se dá pela disponibilidade de elétrons do elemento químico ferro (Fe) e a necessidade do elemento químico carbono, presente na molécula de CO , adquirir uma estabilização eletrônica. Além da presença moderada de íons de ferro (Fe) na estrutura da zeólita natural ZN 2040, em quantidades equivalentes, a presença do elemento químico cálcio (Ca), pode estar em um estado de oxidação que facilita, também, a atração de moléculas CO para formação de compostos covalentes como: carbonilas metálicas.

4.3.4 Resultados das Emissões Conjugadas $CO_2 + CO$

Os resultados das emissões de CO_2 somadas às emissões de CO , ambos causadores de efeito estufa, um como agente direto e o outro como agente precursor, estão apresentados nas FIGs. (4.22) a (4.24). O uso da zeólita natural ZN 2040 proporciona uma redução nas emissões dos gases de efeito estufa e precursores ($CO_2 + CO$) de, aproximadamente, 24,97% no ciclo combinado (55% urbano e 45% estrada). E no ciclo urbano e estrada, de 20,96% e de 32,60%, respectivamente, quando utiliza Etanol combustível. Com a zeólita sintética Oxan_X as reduções estão em torno de 15,62% em

ciclo combinado, 14,39% e 17,46%, em ciclo urbano e estrada, respectivamente, operando com Etanol, FIG. (4.22). O desempenho da zeólita natural, neste caso, é melhor.

Como as emissões de CO são muito baixas em relação às emissões de CO₂, os resultados conjugados CO₂ + CO são apresentados em percentuais.

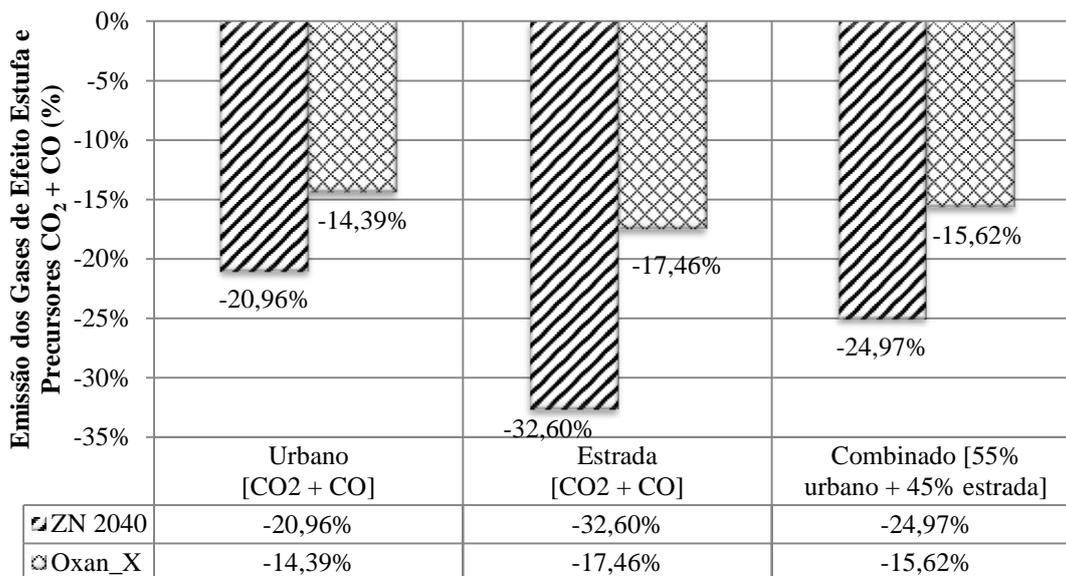


FIGURA 4.22 – Emissão total de CO₂ + CO operando com Etanol combustível.

Quando o veículo opera com combustível Gasolina 22% AEAC, a zeólita natural ZN 2040, reduz em torno de 8,03%, as emissões no percurso estrada e, no percurso urbano, ocorre inversão e há um aumento nas emissões dos gases precursores e de efeito estufa, em torno de 23,43%. No percurso combinado (55% urbano e 45% estrada) apresenta um aumento das emissões, em torno de 12,57%, pois, o resultado da emissão de CO₂, nesta condição, desloca o resultado geral para uma condição de aumento. Este aumento é singular, uma vez que, a redução somente de CO, nesta condição, foi em torno de 13,02%, isto é, a emissão de CO₂ está elevando o resultado conjugado (CO₂ + CO). Já com aplicação da zeólita sintética Oxan_X, ocorre reduções de 12,83%, no ciclo urbano, 29,31% em estrada e 17,18% no ciclo combinado, conforme mostrado na FIG. (4.23).

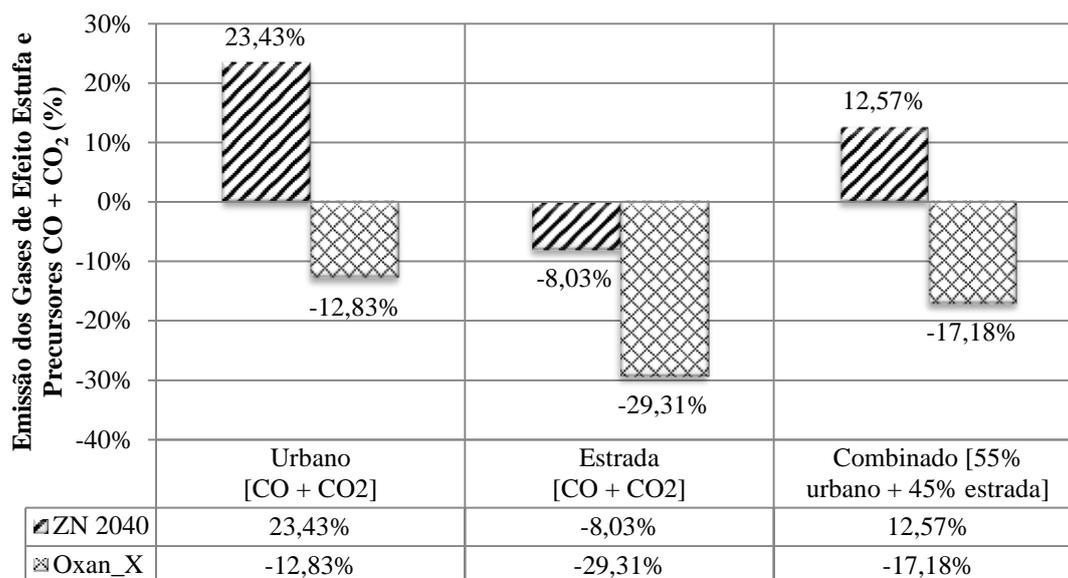


FIGURA 4.23 – Emissão total de $CO_2 + CO$ operando com Gasolina 22% AEAC.

Os resultados podem ser apresentados também, em ciclo combinado de percurso (55% urbano e 45% estrada) com Etanol, com Gasolina 22% AEAC e com abastecimento combinado (55% Etanol e 45% Gasolina 22% AEAC, em volumes), conforme mostrado na FIG. (4.24). Com a coluna de leito fixo empacotada com a zeólita natural ZN 2040, na combinação das emissões de $CO_2 + CO$, com Etanol, há uma redução na emissão dos gases de efeito estufa de 28,57%, e um aumento dessas emissões de 6,50%, com Gasolina 22% AEAC. Com a zeólita sintética Oxan_X há redução de 16,15% com Etanol e de 21,32% com Gasolina 22% AEAC. Considerando que o veículo esteja abastecido com 55% de Etanol e 45% de Gasolina 22% AEAC, com a zeólita natural ZN 2040 há uma redução nas emissões de $CO_2 + CO$, de 20,01%, e redução de 18,13%, com a zeólita sintética Oxan_X.

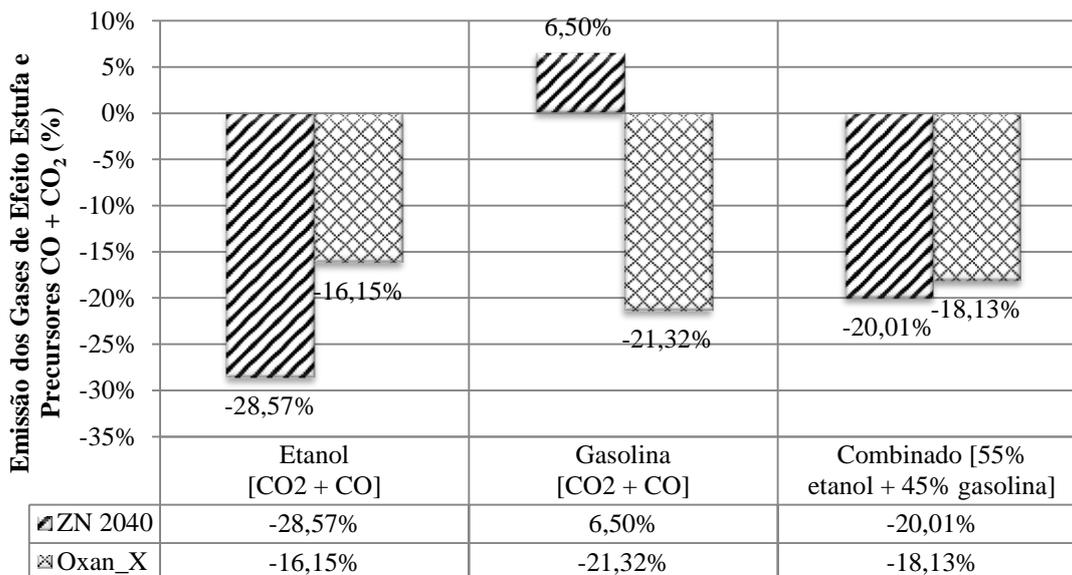


FIGURA 4.24 – Emissão total de CO₂ + CO em ciclo combinado de percurso (55% urbano e 45% estrada) com Etanol, Gasolina 22% AEAC e abastecimento combinado (55% etanol e 45% gasolina, em volume).

Os resultados mostram que o uso da coluna de leito fixo de fluxo horizontal empacotada com zeólita sintética Oxan_X, de forma geral, apresenta melhor desempenho na redução das emissões de gases de efeito estufa e gases precursores, emitidos por veículos automotores do ciclo Otto de tecnologia “Flex Fuel”, uma vez que, essa zeólita, proporciona reduções nas emissões desses gases para ambos combustíveis. De fato, este resultado é coerente, tendo em vista que, a zeólita sintética Oxan_X apresenta estrutura cristalina e molecular com uma relação dos elementos químicos silício (Si) e alumínio (Al), favorecendo a formação de poros com cavidades alargadas. Além de uma boa sensibilidade à perda de água, que sob altas temperaturas liberam espaços em seus interstícios, para adsorção de outros compostos. Além das características físicas peculiares como: a presença abundante do elemento químico alumínio (Al) e a presença moderada de outros metais como o ferro (Fe), cálcio (Ca) e enxofre (S), em estado de oxidação propício a atração eletrostática de diferentes moléculas, esta zeólita apresenta estrutura com área superficial, volume total de poros, presença de macroporos, presença de microporos e largura dos poros superiores em cinco (5) vezes à zeólita natural ZN 2040.

A zeólita sintética Oxan_X possui estrutura cristalina com abundância do elemento químico alumínio (Al) de valência trivalente, em que, os tetraedros, AlO_4^- , induzem

Os resultados mostram que utilizando a coluna de leito fixo de fluxo horizontal, empacotada com a zeólita natural ZN 2040, consegue-se reduções na concentração em quantidade de matéria de CO_2 , em torno de 4,23%, em percurso urbano, de 3,48% em percurso estrada e 3,88%, em percurso combinado, com combustível Etanol. Já utilizando a zeólita sintética Oxan_X, com combustível Etanol as reduções foram 1,75%, em percurso urbano, de 4,39% em percurso estrada e 2,90% no percurso combinado, em base molar.

Quando abastecido com Gasolina 22% AEAC não houve redução na concentração em quantidade de matéria de CO_2 , utilizando a zeólita natural ZN 2040, no percurso urbano e estrada, FIG. (4.26). Já com a zeólita sintética Oxan_X ocorre reduções.

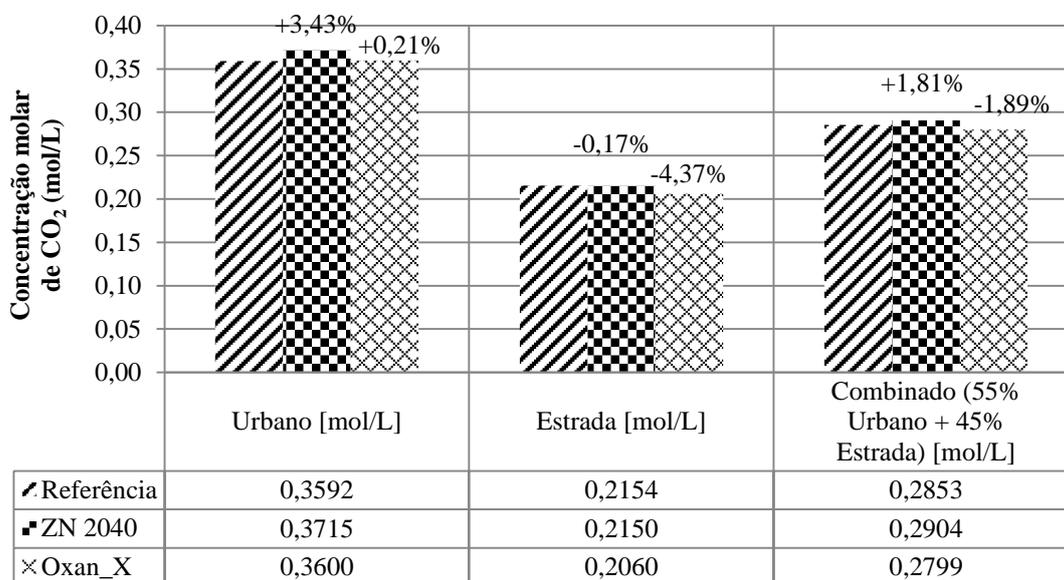


FIGURA 4.26 – Concentração em quantidade de matéria de CO_2 com veículo abastecido com Gasolina 22% AEAC, em ciclo urbano, estrada e combinado (55% urbano e 45% estrada).

Com Gasolina 22% AEAC e coluna com a zeólita Oxan_X, em percurso urbano, não houve redução, mas em percurso estrada houve redução de 4,37% e no percurso combinado redução de 1,89%. Estes dados confirmam os resultados obtidos em base mássica (g/km).

As reduções nas emissões, em base molar, do (CO_2), com a coluna de leito fixo empacotada com o adsorvente zeólita sintética Oxan_X, são melhores, em média, 4,10%, quando comparados com os resultados com a zeólita natural ZN 2040.

Resultado plausível, tendo em vista que as características físicas da zeólita sintética Oxan_X, apresentam estrutura com área superficial, volume total de poros, presença de macroporos, presença de microporos e largura dos poros superiores à zeólita natural ZN 2040. Além de características químicas e estruturais como: presença abundante do elemento químico alumínio (Al), uma entidade trivalente, cujos tetraedros do tipo AlO_4^- , induzem cargas negativas na estrutura e caráter conjugado de acidez e basicidade em seus sítios estruturais.

O monóxido de carbono (CO), também, foi determinado em base molar, e na FIG. (4.27), estão apresentados os resultados da quantidade de matéria de CO quando o veículo está abastecido com Etanol. Em base molar, as reduções nas emissões de CO, são significativas nos diferentes percursos, com ambos adsorventes. Com a zeólita natural ZN 2040 ocorreu reduções de 21,21% em percurso urbano, 32,40% em percurso estrada e 28,56% em percurso combinado. Com a zeólita sintética as reduções também são consideráveis, 14,28% em percurso urbano, 17,01% em percurso estrada e 15,63% no percurso combinado.

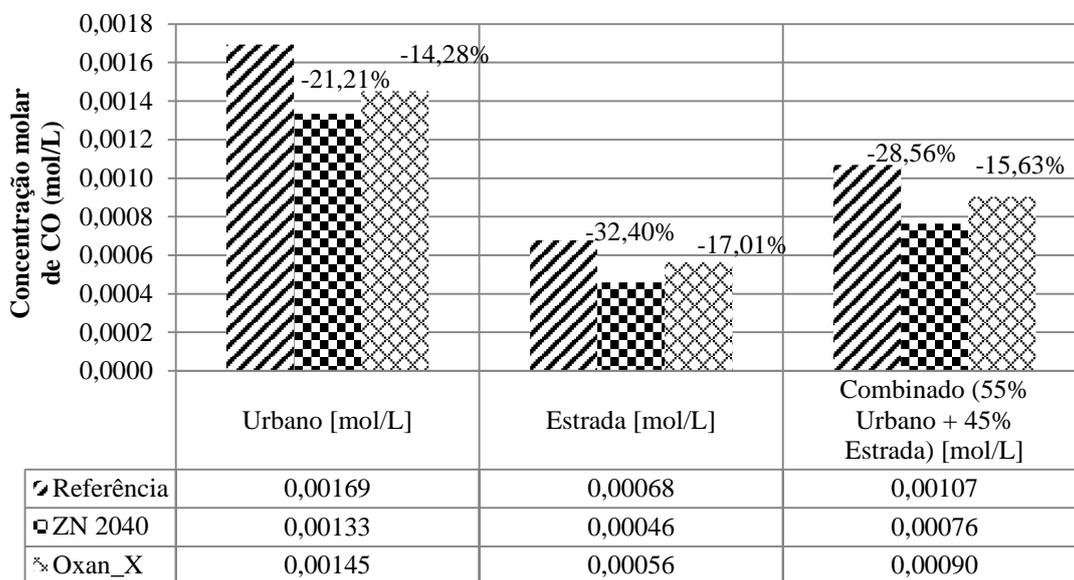


FIGURA 4.27 – Concentração em quantidade de matéria de CO com veículo abastecido com Etanol, em ciclo urbano, estrada e combinado (55% urbano e 45% estrada).

As concentrações em quantidade de matéria do CO, FIG. (4.28), utilizando o combustível Gasolina 22% AEAC, com a zeólita natural ZN 2040, aumentaram em torno de 23,89%, no percurso urbano e reduziram no percurso estrada, de 7,86%. No

percurso combinado (55% urbano e 45% estrada) isto representa um aumento na concentração de CO , de 6,92%. Com a coluna preenchida com a zeólita sintética Oxan_X, ocorreu reduções na concentração de CO em todos os percursos, 13,06% no percurso urbano, 28,94% no percurso estrada e 21,05%, de redução, no percurso combinado. Os resultados confirmam os dados dos resultados obtidos em base mássica (g/km).

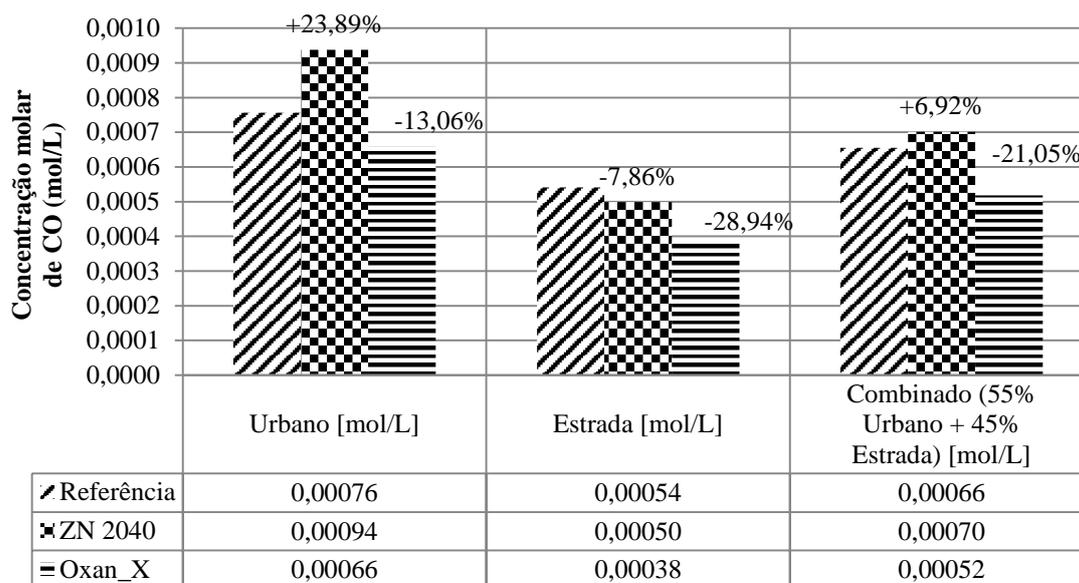


FIGURA 4.28 – Concentração em quantidade de matéria de CO com veículo abastecido com Gasolina 22% AEAC, em ciclo urbano, estrada e combinado (55% urbano e 45% estrada).

Os resultados das concentrações, em quantidade de matéria, dos gases de efeito estufa e precursores, dióxido de carbono (CO_2) e monóxido de carbono (CO), utilizando a coluna de leito fixo de fluxo horizontal veicular, empacotada com a zeólita sintética Oxan_X, reproduzem os resultados obtidos em base mássica (g/km), mostrando-se que a tecnologia com zeólita sintética Oxan_X, é uma alternativa eficaz na aplicação automotiva para mitigação de gases de efeito estufa e precursores.

4.3.6 Projeção Temporal das Emissões de Gases de Efeito Estufa CO_2 e Precursores CO Pela Frota Veicular em Circulação

Pode-se fazer uma previsão das emissões de CO_2 emitidos por veículos operando com Etanol ou Gasolina 22% AEAC no ciclo combinado (55% urbano e 45% estrada), nas três diferentes configurações do veículo. Utilizando os dados da Federação Nacional da

Distribuição de Veículos Automotores (FENABRAVE, 2013) em que, a quantidade de 2.154.945 veículos de motorização entre 1.4 L e 2.0 L, emplacados por ano no Brasil é usado para fazer a projeção das emissões para esta categoria de veículos. Seguindo os mesmos critérios adotados nas publicações sobre estimativas das emissões de gases de efeito estufa do Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação e pelas agências internacionais, as unidades para mensurar as emissões de CO_2 são apresentadas em Mg (Megagramas) ou Gg (Gigagramas). Nas FIGs. (4.29) e (4.30) estão apresentados os resultados das emissões para os diferentes combustíveis, Etanol e Gasolina.

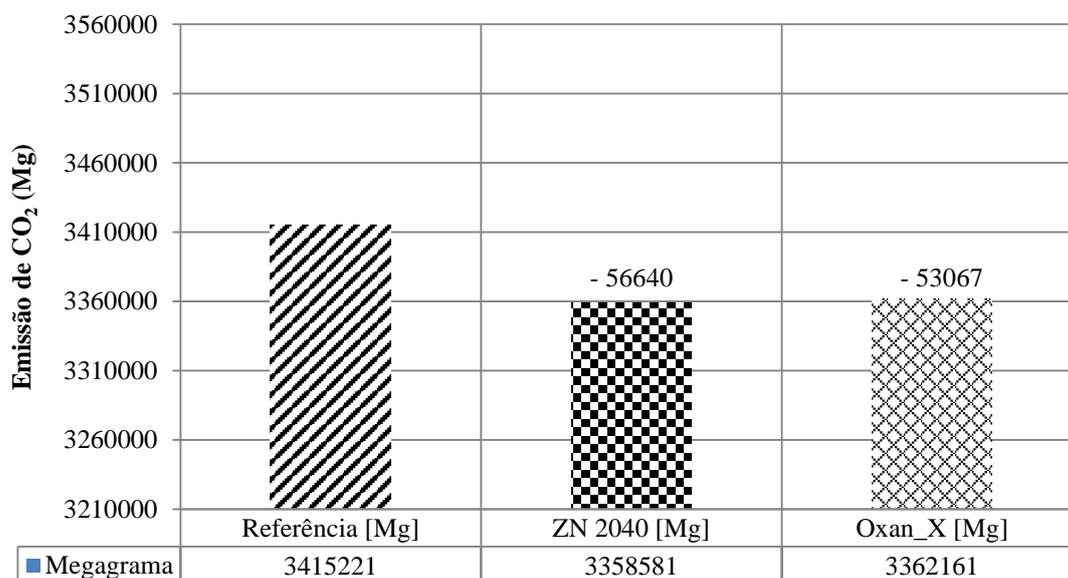


FIGURA 4.29 – Emissões de CO_2 em um ano por veículos emplacados com motorização 1.4 L a 2.0 L operando com Etanol em ciclo combinado (55% urbano e 45% estrada).

A FIGURA (4.29) mostra as emissões de CO_2 que podem ser evitadas por um período de um ano, se os veículos emplacados com motorização de 1.4 L a 2.0 L estiverem 100% operando com Etanol. Os resultados mostram que com o combustível Etanol a zeólita natural ZN 2040 pode evitar a emissão de pelo menos 56.640 Mg/ano de CO_2 e a zeólita Oxan_X pode evitar até 53.067 Mg/ano, quando comparados ao veículo sem coluna de leito fixo de fluxo horizontal no ciclo combinado (55% urbano e 45% estrada). A FIG. (4.30) mostra esta relação com combustível Gasolina 22% AEAC.

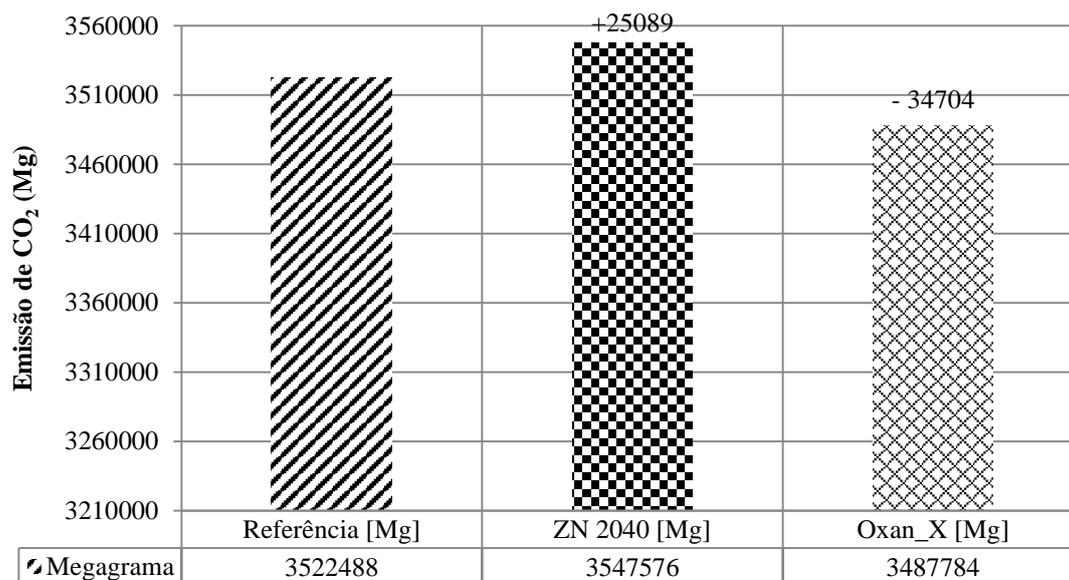


FIGURA 4.30 – Emissões de CO_2 em um ano por veículos emplacados com motorização 1.4 L a 2.0 L operando com Gasolina 22% AEAC em ciclo combinado (55% urbano e 45% estrada).

Com Gasolina 22% AEAC a zeólita natural ZN 2040, em curto prazo, não demonstra eficácia na redução de CO_2 , em contrapartida, a zeólita sintética Oxan_X evita a emissão de, aproximadamente, 34.704 Mg/ano de CO_2 ao meio ambiente, quando comparados ao veículo referência (veículo sem coluna de leito fixo) e considerando ciclo de percurso combinado.

Estendendo as projeções da FENABRAVE dos automóveis e veículos leves emplacados no ano de 2015 até o ano de 2035, as TABs. (4.6) e (4.7) mostram as emissões de CO_2 pelos veículos de motorização 1.4 L a 2.0 L, operando com Etanol e Gasolina 22% AEAC, em uma linha temporal no ciclo combinado, 55% de percurso urbano e 45% de percurso estrada. Se for considerar o número de emplacamentos sem discriminação de motorização e classe veicular, a previsão pode chegar, aproximadamente, em 5.800.000 unidades veiculares emplacadas por ano no Brasil, segundo dados da FENABRAVE.

TABELA 4.6

Emissões de CO_2 acumulados até o ano de 2035 por veículos de motorização 1.4 L a 2.0 L, operando com Etanol em ciclo combinado (55% urbano e 45% estrada) com as diferentes colunas de leito fixo.

Coluna/Adsorvente	Emissão Temporal de CO_2 (Gg) – Etanol				
	2015	2020	2025	2030	2035
Referência	6.830	23.907	40.983	58.059	75.135
Natural ZN 2040	6.717	23.510	40.303	57.097	73.889
Sintética Oxan_X	6.724	23.535	40.346	57.157	73.967

Na projeção até o ano de 2035, veículos de motorização 1.4 L a 2.0 L abastecidos com Etanol combustível, utilizando a coluna de leito fixo de fluxo horizontal empacotada com a zeólita sintética Oxan_X, deixam de emitir 1.168 Gg de CO_2 ao meio ambiente. Com a coluna empacotada com a zeólita natural ZN 2040 deixa de emitir 1.246 Gg. Esta é uma projeção das emissões acumuladas dos veículos emplacados entre os anos 2015 e 2035, considerando, o ciclo de percurso combinado (55% urbano e 45% estrada). Os resultados mostram que o desempenho da zeólita natural ZN 2040 foi ligeiramente melhor frente à zeólita sintética Oxan_X, quando se utiliza Etanol, para o CO_2 .

A TABELA (4.7) mostra os resultados das emissões de CO_2 na projeção até o ano 2035, com os veículos de motorização 1.4 L a 2.0 L abastecidos com combustível Gasolina 22% AEAC no ciclo combinado (55% urbano e 45% estrada), montados com as diferentes colunas de leito fixo.

TABELA 4.7

Emissões de CO_2 acumulados até o ano de 2035 por veículos de motorização 1.4 L a 2.0 L, operando com Gasolina 22% AEAC em ciclo combinado (55% urbano e 45% estrada) com as diferentes colunas de leito fixo.

Coluna/Adsorvente	Emissão Temporal de CO_2 (Gg) – Gasolina				
	2015	2020	2025	2030	2035
Referência	7.045	24.657	42.270	59.882	77.495
Natural ZN 2040	7.095	24.833	42.571	60.309	78.046
Sintética Oxan_X	6.976	24.414	41.853	59.292	76.731

Os resultados mostraram que operando com Gasolina 22% AEAC a zeólita sintética Oxan_X apresenta desempenho superior à zeólita natural ZN 2040. Assim, utilizando a coluna empacotada com a zeólita sintética Oxan_X até o ano 2035 os veículos desta

categoria de motorização podem deixar de emitir 764 Gg de CO_2 ao meio ambiente, considerando ciclo de percurso combinado (55% urbano e 45% estrada). A zeólita natural ZN 2040 não apresenta bom desempenho na adsorção de CO_2 quando o combustível é Gasolina 22% AEAC.

Ainda, nesta mesma linha de raciocínio das emissões de gases de efeito estufa, as FIGs. (4.31) e (4.32) mostram as emissões de CO , gás precursor do efeito estufa, que podem ser mitigadas ao meio ambiente até o ano de 2035, pelos veículos de motorização 1.4 L a 2.0 L, operando com Etanol e Gasolina 22% AEAC, no ciclo de percurso combinado (55% urbano e 45% estrada), utilizando colunas de leito fixo de fluxo horizontal, empacotadas com os diferentes adsorventes, natural ZN 2040 e sintético Oxan_X.

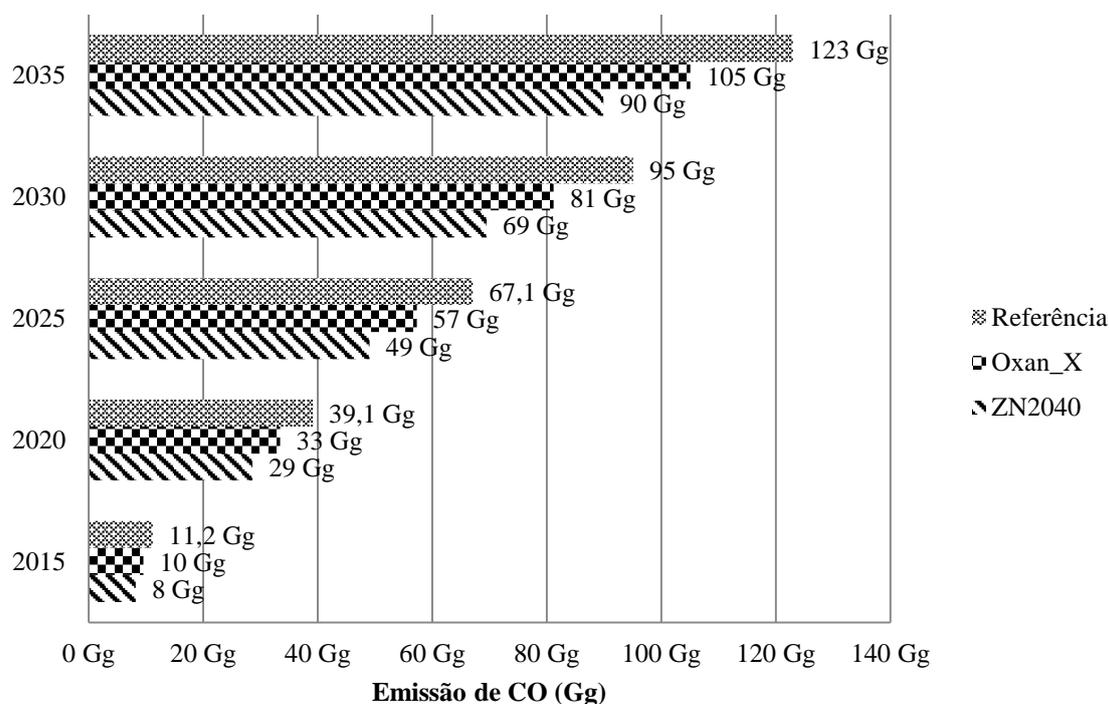


FIGURA 4.31 – Emissões de CO acumulados até o ano de 2035 por veículos de motorização 1.4 L a 2.0 L, operando com Etanol em ciclo combinado (55% urbano e 45% estrada) com as diferentes colunas de leito fixo.

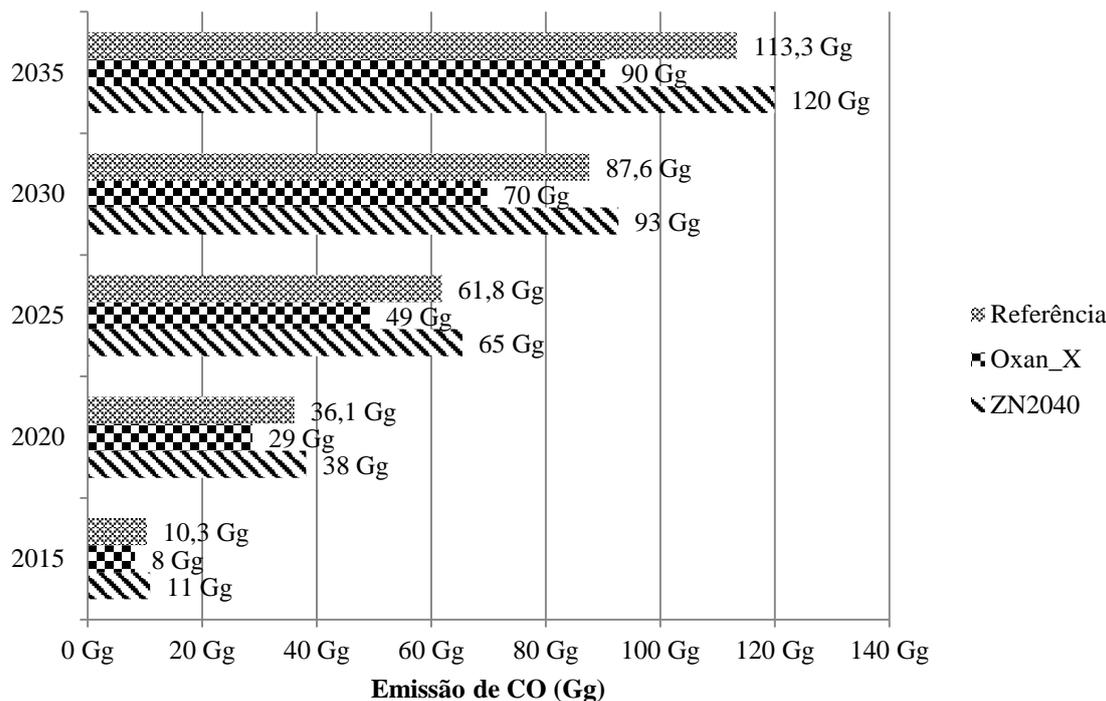


FIGURA 4.32 – Emissões de CO acumuladas até o ano de 2035 por veículos de motorização 1.4 L a 2.0 L, operando com Gasolina 22% AEAC em ciclo combinado (55% urbano e 45% estrada) com as diferentes colunas de leito fixo.

Com o uso da coluna de leito fixo de fluxo horizontal, empacotada com a zeólita sintética Oxan_X, empregada nos veículos automotores de ciclo Otto com tecnologia “Flex Fuel”, além da redução nos gases de efeito estufa de ação direta como o CO₂ há, ainda, a mitigação de gases precursores como o CO em quantidades significativas em uma projeção temporal. Em média, os níveis de redução de CO, nesta condição, estão em 20,50%, com a zeólita sintética. Com a zeólita natural ZN 2040 ocorreu um aumento nas emissões de CO, em média, de 5,90% devido à condição de percurso urbano que não reduz as emissões desse gás com esta zeólita natural, quando o combustível é Gasolina 22% AEAC.

4.3.7 Resultados dos Gases de Emissões Veiculares

Além do dióxido de carbono (CO₂) e do monóxido de carbono (CO), que foram medidos no ciclo FTP-75, também foram determinados os níveis das emissões de gases poluentes, emitidos pelo veículo, exceto dos aldeídos (formaldeídos e acetaldeídos). Os resultados mostram que a coluna de leito fixo de fluxo horizontal contribui

positivamente para a redução, também, de outros gases poluentes veiculares. A análise dos níveis de emissões dos demais gases tem importância por ser gases que contribuem para o efeito estufa, principalmente, o hidrocarboneto metano (CH_4) como agente direto e os demais gases, como agentes precursores.

As FIGURAS (4.33) e (4.34) mostram as emissões de poluentes do veículo montado com as diferentes colunas de leito fixo em percurso urbano, do ciclo FTP-75, operando com Etanol hidratado e Gasolina 22% AEAC. Todos os ensaios foram realizados com coletas dos gases de emissões na ponteira de saída do sistema de exaustão veicular, isto é, após o conversor catalítico e após a coluna de leito fixo de fluxo horizontal, instalada no veículo. Todos os ensaios de emissões foram realizados conforme metodologia dada pela norma NBR 6601 (ABNT, 2005). Os resultados das emissões do veículo operando com Etanol em percurso urbano estão apresentados na FIG. (4.33).

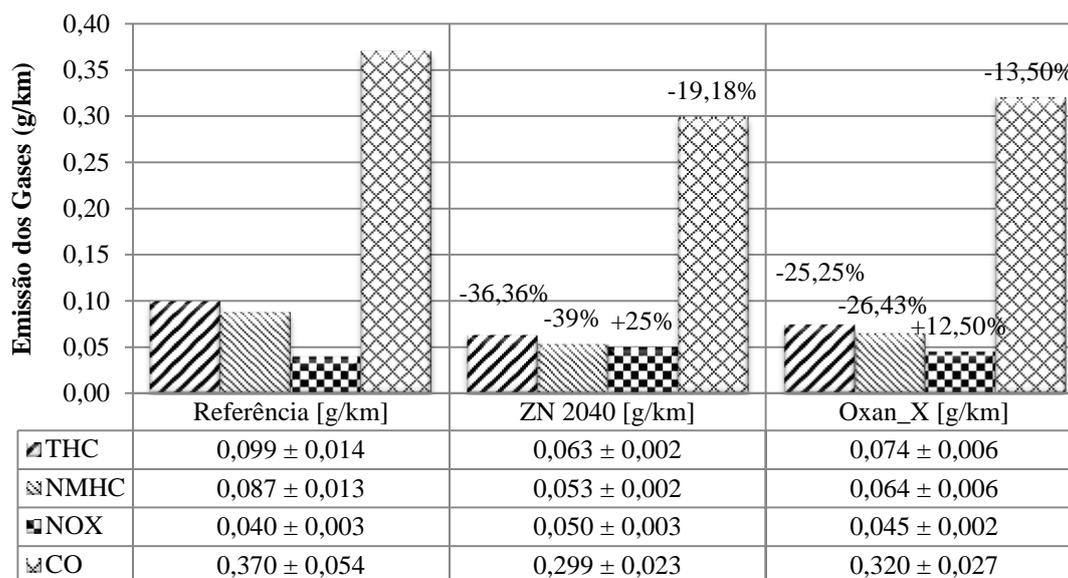


FIGURA 4.33 – Emissões dos gases poluentes no percurso urbano do ciclo FTP-75, com Etanol hidratado.

Utilizando a zeólita natural ZN 2040 foram obtidas as seguintes reduções nos níveis de emissões: hidrocarbonetos totais (THC) de 36,36%, hidrocarbonetos não metano ($NMHC$) de 39,00%, monóxido de carbono (CO) de 19,18% e para os óxidos de nitrogênio (NO_x) houve um aumento nas emissões, em torno de 25,00%, no percurso urbano com Etanol. Com a zeólita sintética Oxan_X as reduções foram: hidrocarbonetos

totais (THC) de 25,25%, hidrocarbonetos não metano (NMHC) de 26,43%, monóxido de carbono (CO) de 13,50% e para os óxidos de nitrogênio (NO_x), houve um aumento em seus níveis de 12,50%, no percurso urbano com Etanol. O aumento de NO_x ocorre com ambas zeólitas.

Operando com Gasolina 22% AEAC, no ciclo urbano, os gases poluentes hidrocarbonetos totais (THC) e hidrocarbonetos não metano (NMHC) não tiveram alterações em seus níveis de emissões. Por outro lado, os óxidos de nitrogênio (NO_x), tiveram aumento em torno de 20,30% com a zeólita natural ZN 2040 e com a zeólita sintética Oxan_X houve um aumento de 18,60%. O monóxido de carbono (CO) aumentou em 17,90% com a zeólita natural ZN 2040 e reduziu de 13,00% com a zeólita sintética Oxan_X, FIG. (4.34).

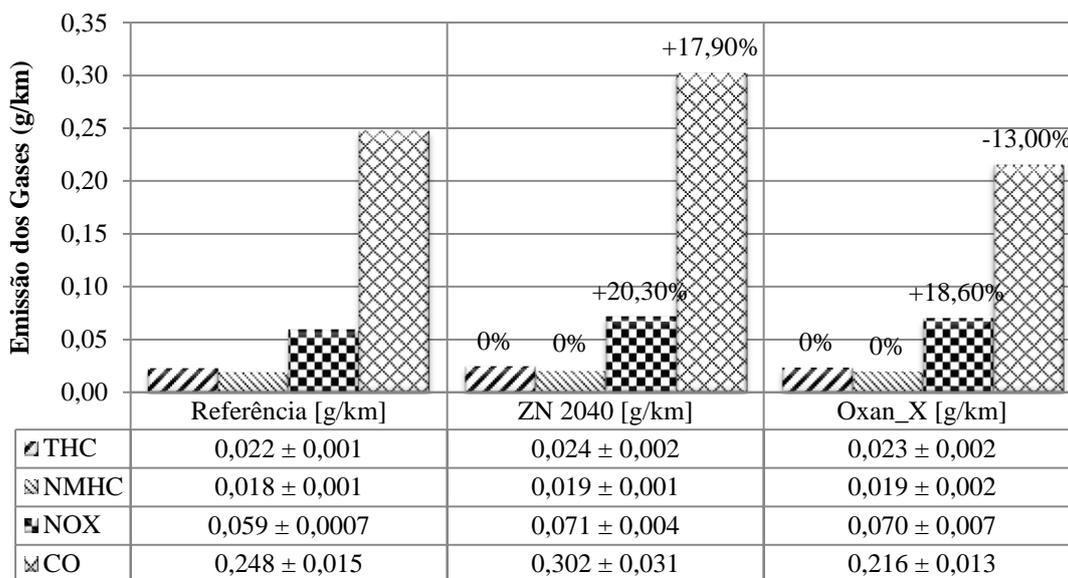


FIGURA 4.34 – Emissões de gases poluentes no percurso urbano do ciclo FTP-75, com Gasolina 22% AEAC.

As FIGURAS (4.35) e (4.36) mostram as emissões dos poluentes no percurso estrada do ciclo FTP-75, operando com Etanol e Gasolina 22% AEAC, respectivamente.

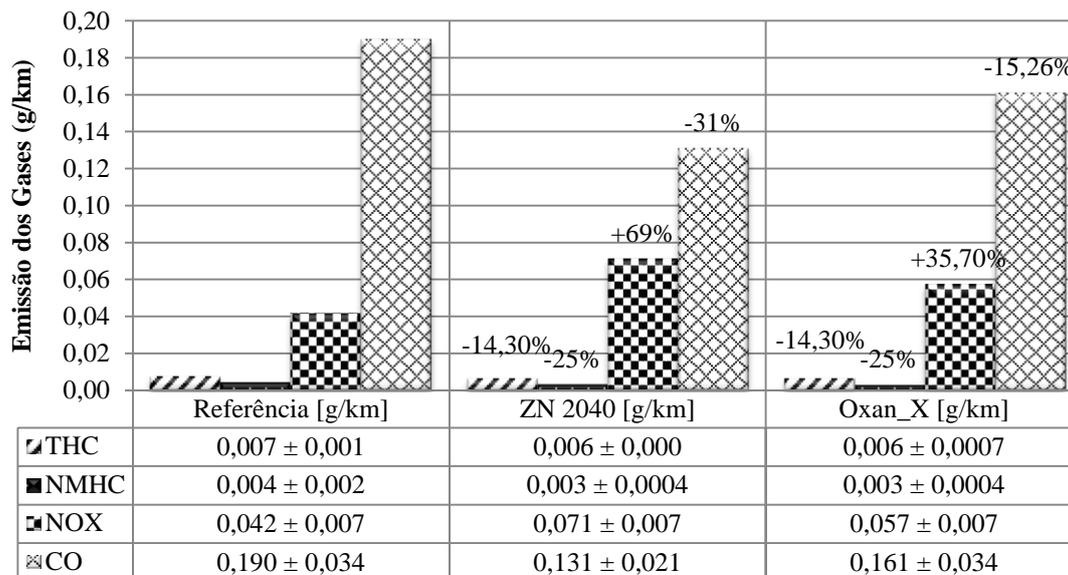


FIGURA 4.35 – Emissões dos gases poluentes no percurso estrada do ciclo FTP-75, com Etanol combustível.

Também, no percurso estrada, operando com Etanol, houve redução nos níveis de emissões de poluentes e gases precursores de efeito estufa, com exceção do NO_x que, repetindo o comportamento do ciclo urbano, houve aumento na emissão deste poluente, em torno de 69,00%, com zeólita natural ZN 2040 e 35,70% com a zeólita sintética Oxan_X. Os demais poluentes reduzem significativamente com ambas zeólitas.

Operando com o combustível Gasolina 22% AEAC, no ciclo estrada, ocorre redução nas emissões de todos os poluentes, com exceção do NO_x , FIG. (4.36), com as diferentes colunas de leito fixo de fluxo horizontal instaladas no veículo.

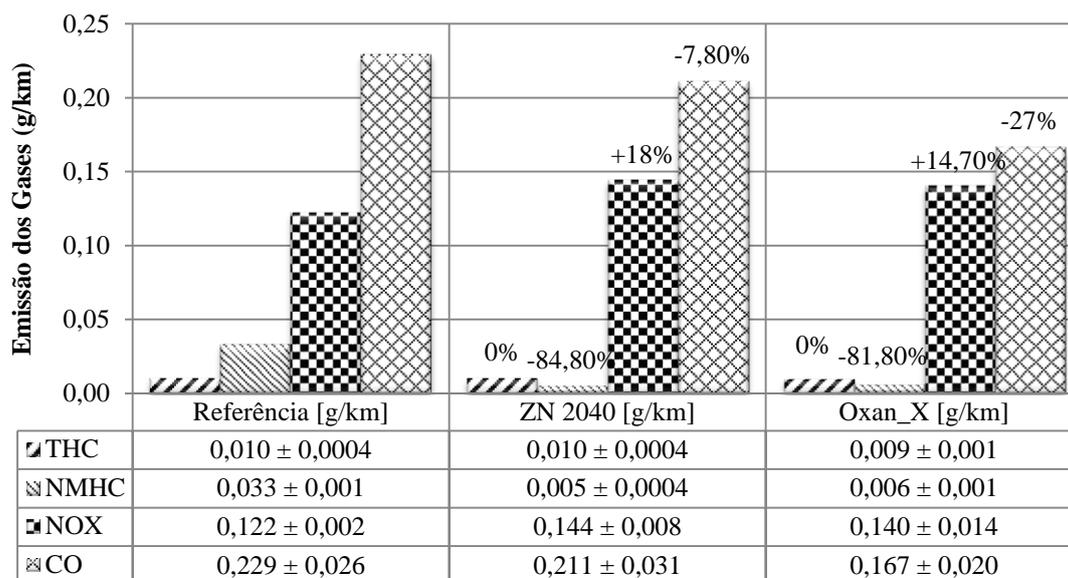


FIGURA 4.36 – Emissões de gases poluentes no percurso estrada do ciclo FTP-75, com Gasolina 22% AEAC.

Repetindo a tendência do percurso urbano, ocorreu aumento nas emissões de NO_x para ambas zeólitas, sendo, 18,00% de aumento com a zeólita natural ZN 2040 e 14,70% de aumento com a zeólita sintética Oxan_X. Para os hidrocarbonetos não metano (NMHC) as reduções foram de 84,80% com a zeólita natural e de 81,80% com a zeólita sintética Oxan_X. Hidrocarbonetos totais não houve alteração nas emissões. O monóxido de carbono (CO) reduz de 7,80% com a zeólita natural e 27,00% pela zeólita sintética. O desempenho da zeólita sintética Oxan_X é melhor na mitigação dos gases de emissões veiculares, comparado aos resultados da zeólita natural ZN 2040.

As FIGURAS (4.37) e (4.38) mostram os resultados das emissões de poluentes considerando o percurso combinado, 55% de percurso urbano e 45% de percurso estrada, com o veículo operando com Etanol e Gasolina 22% AEAC, respectivamente.

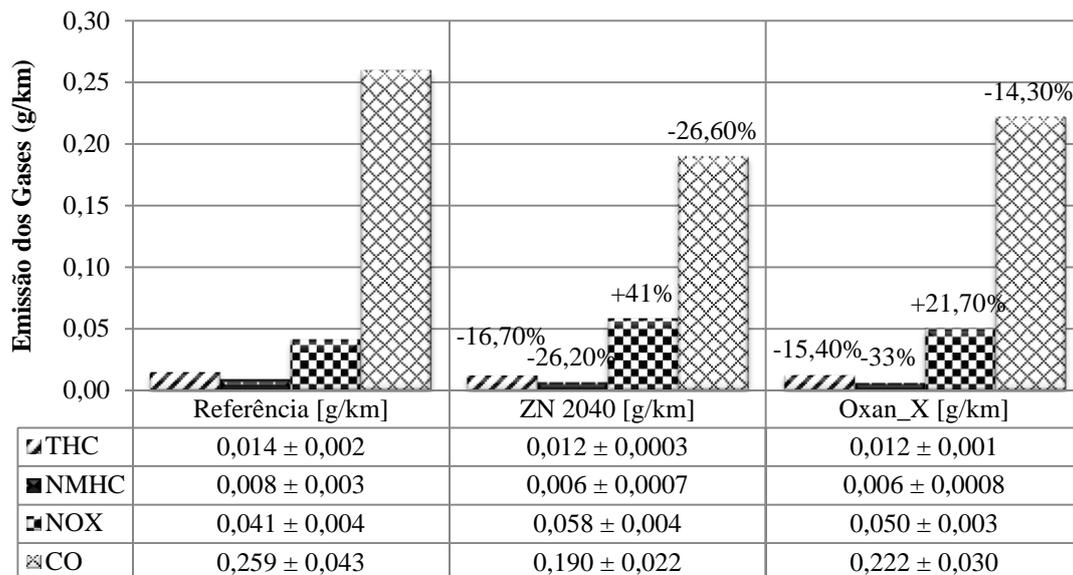


FIGURA 4.37 – Emissões de gases poluentes em percurso combinado (55% urbano e 45% estrada) ciclo FTP-75, com Etanol.

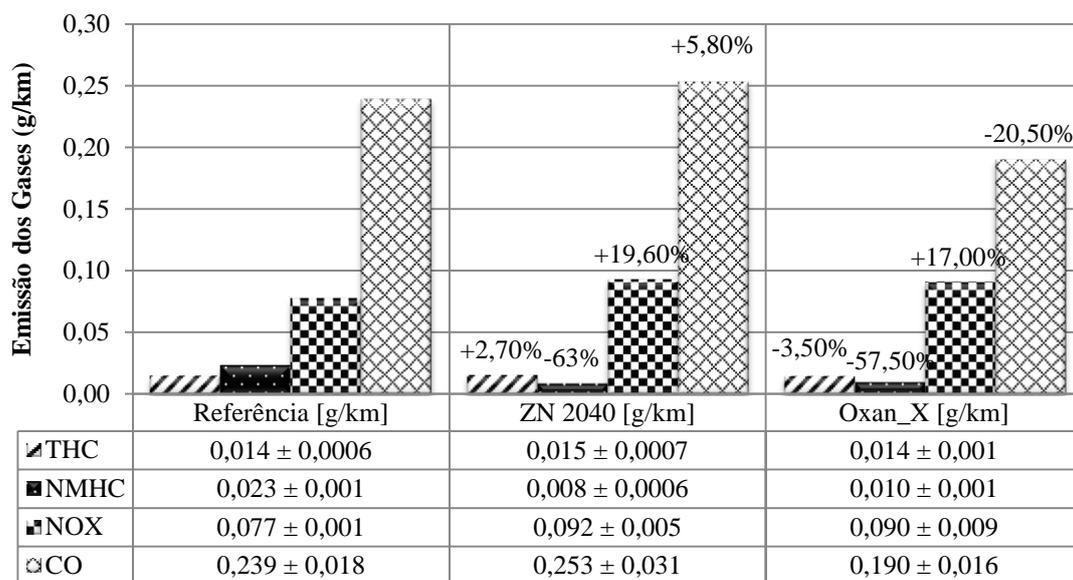


FIGURA 4.38 – Emissões de gases poluentes em percurso combinado (55% urbano e 45% estrada) ciclo FTP-75, com Gasolina 22% AEAC.

Os resultados do ciclo combinado são uma síntese dos resultados dos ciclos urbanos e estrada, separados. Com exceção dos óxidos de nitrogênio (NO_x) que apresenta aumento em suas emissões, em torno de 41,00%, usando a zeólita natural ZN 2040 e 21,70% usando a zeólita sintética Oxan_X, com combustível Etanol. Operando com Gasolina 22% AEAC os aumentos do NO_x são de 19,60% e 17,00%, respectivamente.

Os demais gases poluentes apresentam reduções nas emissões para ambas zeólitas, porém, com melhor desempenho dado pela zeólita sintética Oxan_X, em face de suas características peculiares, como: composição química, estabilidade térmica, estrutura cristalina, área superficial, volume total de poros, presença de microporos, largura dos poros, presença abundante de íons eletrovalentes como Al^{3+} e Si^{4+} , caráter ácido-base dos poros, entre outros.

4.4 Discussão dos Resultados das Emissões Veicular

Todos os adsorventes utilizados nas colunas de leito fixo e montadas no veículo, apresentam melhor desempenho quando o combustível utilizado é o Etanol. Ressalta-se, ainda, que os resultados da redução dependem, essencialmente, da massa de adsorvente empregado na coluna de adsorção. Os resultados dos ensaios de emissões e consumo de combustível, com as respectivas incertezas de medições, estão apresentados detalhadamente no Apêndice B.

O óxido nítrico (NO) oxida na presença de oxigênio do ar, formando NO_2 com relativa facilidade, mesmo à luz do sol ou em baixas temperaturas. É considerada uma perigosa hemotoxina, pois sua combinação com a hemoglobina do sangue causa paralisia central. O NO_2 causa pronunciada irritação no sistema respiratório e danos ao tecido pulmonar. O NO e NO_2 são usualmente designados conjuntamente por NO_x (óxidos de nitrogênio) que além, dos danos aos organismos vivos, no meio ambiente é um importante causador da chuva ácida. Os resultados das emissões dos óxidos de nitrogênio (NO_x) podem conduzir a duas indagações, primeiro: porque a Gasolina 22% AEAC emite maiores quantidades de NO_x do que o Etanol? E depois, entender porque houve aumento nas emissões do NO_x frente à redução de todos os demais gases de emissões com o uso da coluna de leito fixo veicular.

Algumas interpretações distintas explicam essas indagações. A Gasolina 22% AEAC é o combustível empregado nos veículos “Flex Fuel” com maior probabilidade de emitir concentrações mais elevadas de NO_x , FIGs. (4.34) a (4.39), devido ao fato de sua combustão exigir uma quantidade maior de ar atmosférico ($O_2 + N_2$) para ocorrer, isto é, maior disponibilidade do elemento químico N . Com isto, a razão das emissões de gás

nitrogênio (N_2) produzidos na combustão completa da Gasolina, confrontado com o combustível Etanol é da ordem de 4,27:1. Estes níveis, quatro vezes maiores, do que o necessário pelo combustível Etanol, contribui para que os resultados da Gasolina 22% AEAC tenha maiores níveis nas emissões de NO_x , mesmo com o veículo sem a coluna de leito fixo. O aumento de oxigênio na mistura ar/combustível facilita a formação de NO_x pela elevada temperatura gerada na combustão mais completa do combustível, dentro da câmara de combustão.

Embora a maior formação de NO_x ocorra em elevadas temperaturas, a oxidação do nitrogênio (N_2) pelo ataque do oxigênio ou por radicais CH_i poderá ocorrer, ainda, no duto de exaustão do veículo, porém, em quantidades menores, pois, a constante de equilíbrio da reação química de oxidação do N_2 pelo oxigênio (O_2) são superiores em temperaturas mais baixas, dificultando a reação de oxidação. Os resultados mostraram que na coluna de leito fixo com ambos os materiais adsorventes não ocorreu adsorção dos óxidos de nitrogênio (NO_x) por não terem afinidades para adsorção pelos aluminossilicatos utilizados. Pois bem, a elevação significativa nos níveis de concentração do NO_x não ocorre na coluna de leito fixo, pois, a temperatura na coluna é baixa para formação do NO_x . Assim, é fato que a elevação das emissões do NO_x ocorre, em grande parte, ainda, na câmara de combustão e nas regiões imediatas a exaustão veicular como nas imediações de saída do conversor catalítico, onde as temperaturas podem atingir picos elevados de temperaturas que favorecem a oxidação e formação de NO_x , bem como, o maior tempo de permanência dos gases de combustão no duto de exaustão veicular.

Além das argumentações apresentadas, que explicam o aumento de NO_x com o uso das zeólitas natural ZN 2040 e sintética Oxan_X, com o veículo operando tanto com Etanol ou Gasolina 22% AEAC, outras teorias, são citadas para esta elevação nos níveis de NO_x , com base nos parâmetros de combustão que é fator determinante na produção deste gás nos motores de combustão interna. Assim, cita-se:

- Elevação da temperatura de combustão e tempo de permanência dos gases de combustão com o uso da coluna de leito fixo de fluxo horizontal instalada no sistema de exaustão veicular. Esta elevação de temperatura pode aumentar os índices de emissões do NO .

- Ataques de radicais CH_i em N_2 , provenientes das etapas intermediárias da oxidação de combustíveis, fósseis ou oxigenados nas regiões mais quentes da exaustão.
- Misturas ricas em combustíveis, forma condições favoráveis para formação de NO imediato.
- Formação de NO_x via N_2O , pela recombinação de átomos de O com nitrogênio molecular formando N_2O e posterior, oxidado para NO ou reduzido a N_2 . Sob condições pobres.
- Aumento da temperatura no interior dos gases, causada pela fração do combustível radiada para a vizinhança da exaustão. É uma causa no aumento do índice de emissão de NO .
- O índice de emissão de NO_x é fortemente afetado pela taxa de mistura. Para condições pobres em combustível a emissão de NO_x aumenta com aumento da não uniformidade combustível/ar. Próximo à estequiometria a emissão de NO_x diminui com o aumento da não uniformidade.

Ressalta-se ainda que, os resultados mostraram que quanto maior a adsorção do composto monóxido de carbono (CO), pela coluna de leito fixo de fluxo horizontal utilizando adsorventes natural ou sintético, maiores foram os níveis de emissões do NO_x . Com isto, a oxidação de N_2 pode ser facilitada pela maior presença de oxigênio (O_2).

O uso da tecnologia de coluna de leito fixo de fluxo horizontal veicular, preenchida com zeólitas, pode contribuir com a redução de 372 Gg das emissões de CO_2 quando utiliza Etanol e 243 Gg quando utiliza Gasolina 22% AEAC como combustível nos veículos de motores de 1.4 L a 2.0 L. Estas reduções representam 3,18% e 2,08%, respectivamente, por ano nas emissões de CO_2 por essa classe de veículos automotores. Estendendo as projeções para as demais categorias de motores de combustão, as contribuições da tecnologia com coluna de leito fixo veicular, preenchida com adsorventes, pode até dobrar a redução de gases de efeito estufa e precursores que são lançados ao meio ambiente todos os anos. Esses percentuais foram obtidos utilizando apenas 2,0 kg de material adsorvente nas colunas de leito fixo de fluxo horizontal veicular.

4.5 Consumo de Combustível do Veículo dos Experimentos

As FIGURAS (4.39) e (4.40) trazem os consumos de combustíveis, conforme ciclo FTP-75, operando com Etanol combustível e Gasolina 22% AEAC, em percurso urbano, percurso estrada e percurso combinado (55% urbano e 45% estrada). O intuito é verificar se o uso de coluna de leito fixo de fluxo horizontal empacotada com as zeólitas natural ZN 2040 e sintética Oxan_X causa impacto sobre o consumo de combustível do veículo.

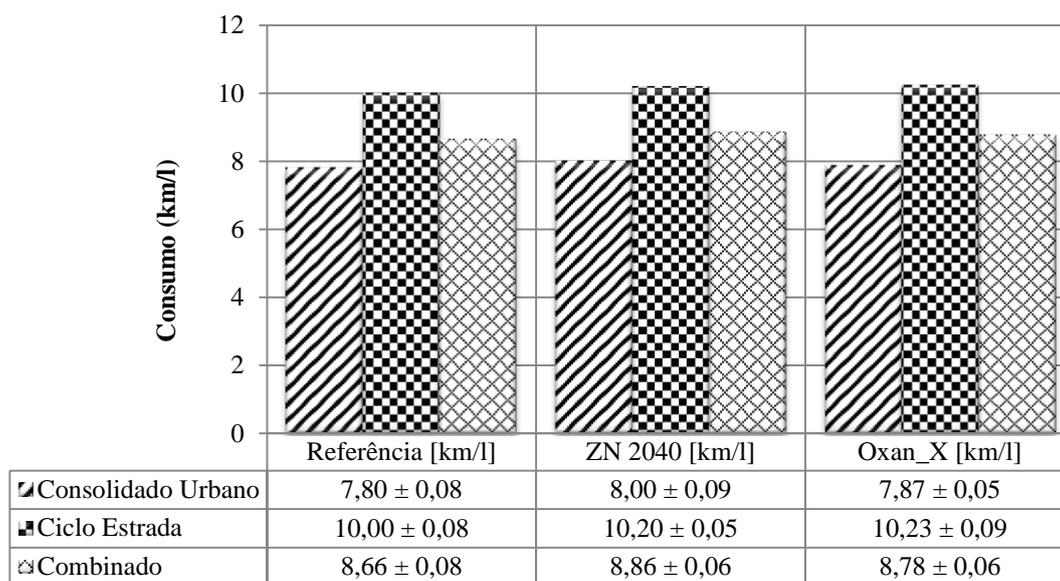


FIGURA 4.39 – Consumo de Etanol combustível, em quilômetro por litro, nos percursos urbanos, estrada e combinado (55% urbano e 45% estrada) do ciclo FTP-75.

O consumo de Etanol com o veículo referência comparado ao consumo do veículo montado com as diferentes colunas de leito fixo não apresenta alterações.

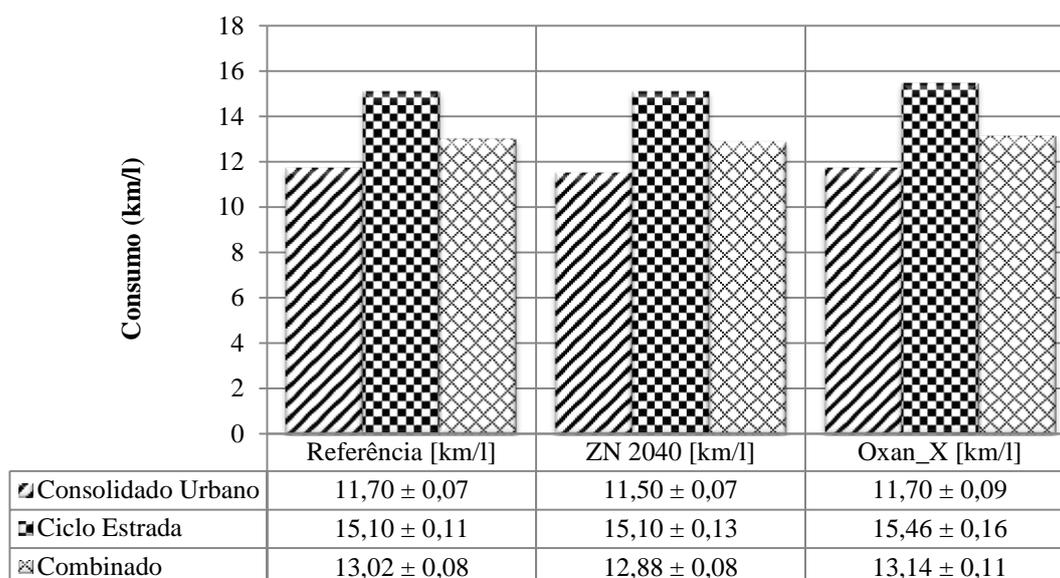


FIGURA 4.40 – Consumo de Gasolina 22% AEAC, em quilômetro por litro, nos percursos urbanos, estrada e combinado (55% urbano e 45% estrada) do ciclo FTP-75.

Os resultados mostram que não houve alterações nos consumos de combustíveis, Etanol ou Gasolina, com o uso da coluna de leito fixo de fluxo horizontal com os diferentes adsorventes utilizados, uma vez que, as variações entre um valor e outro estão na faixa de incertezas das medições. Nas três diferentes configurações do veículo: referência, ZN 2040 e Oxan_X, operando com Etanol combustível, o consumo é maior 33,30% e 33,70% nos percursos urbano e estrada, respectivamente, e no ciclo de percurso combinado, 55% urbano e 45% estrada, o consumo com Etanol é maior em torno de 33,50%, quando comparados ao consumo da Gasolina. Estas médias são mantidas nas diferentes configurações do veículo.

Não é possível classificar este veículo quanto à eficiência energética, pois o modelo de veículo/motor Idea Attractive 1.4 8V Flex utilizado como referência não faz parte da lista de veículos etiquetados no Programa Nacional da Racionalização do Uso dos Derivados do Petróleo e do Gás Natural (Conpet). O Conpet é um programa do Governo Federal, criado em 1991, por decreto presidencial, para promover o desenvolvimento de uma cultura antidesperdício no uso dos recursos naturais não renováveis no Brasil. O programa é vinculado ao Ministério de Minas e Energia, executado com apoio técnico e administrativo da Petrobrás, estimula a eficiência no uso da energia em diversos setores, além de desenvolver ações de educação ambiental. O Programa busca mobilizar a sociedade brasileira, contribuindo para o desenvolvimento econômico e o bem-estar

social. A etiquetagem veicular classifica os modelos quanto à eficiência energética na categoria e mostra outras informações, como autonomia em km por litro de combustível na cidade e na estrada e, a emissão de CO_2 , que é um dos gases responsáveis pelo efeito estufa.

4.6 Saturação dos Adsorventes

Nesta seção é mostrada a capacidade máxima de adsorção dos adsorventes na coluna de leito fixo. Com os dados da caracterização física dos adsorventes e de resultados extraídos da literatura, TAB. (2.1), é possível fazer uma previsão empírica da saturação da coluna de leito fixo de fluxo horizontal veicular. Os resultados da literatura foram determinados com base na teoria de Langmuir que considera adsorção em monocamada para efeito de representação das isothermas. Entretanto, a adsorção ocorre em multicamadas.

De acordo com as isothermas de adsorção/dessorção, levantadas neste trabalho, as zeólitas empregadas são do tipo IV e I (IUPAC, 1985), com características de adsorção em multicamadas. Por isso, os valores apresentados devem ser multiplicados pelas múltiplas camadas que ocorrem à adsorção. Em todos os ensaios de emissões veiculares realizados, foram utilizados, aproximadamente, 2,0 kg de adsorventes em cada coluna de leito fixo. Os resultados, em três diferentes situações, apresentados nas FIGs. (4.41) e (4.42), são dados empíricos de uma projeção simulada da saturação das zeólitas em função da distância, em quilômetros, percorrida pelo veículo. Foi considerado que a adsorção tenha ocorrido em pelo menos dez (10) camadas sobrepostas. Não há dados disponíveis na literatura para adsorção de CO_2 pela zeólita natural ZN 2040.

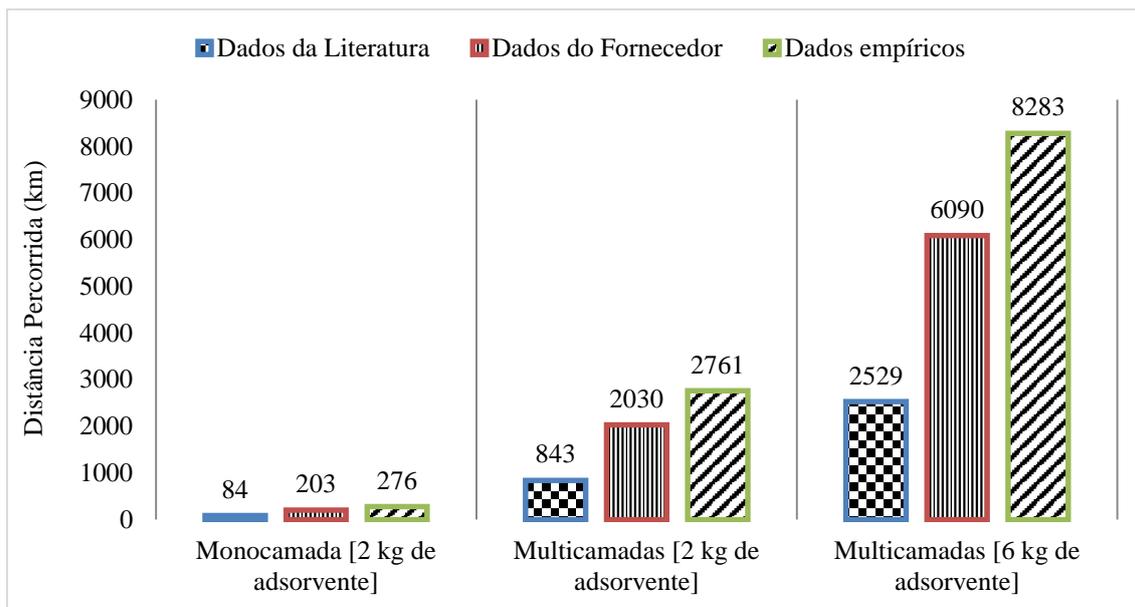


FIGURA 4.41 – Distância percorrida para saturação da zeólita sintética Oxan_X na coluna de leito fixo, quando o veículo está operando com Etanol combustível em percurso combinado (55% urbano e 45% estrada).

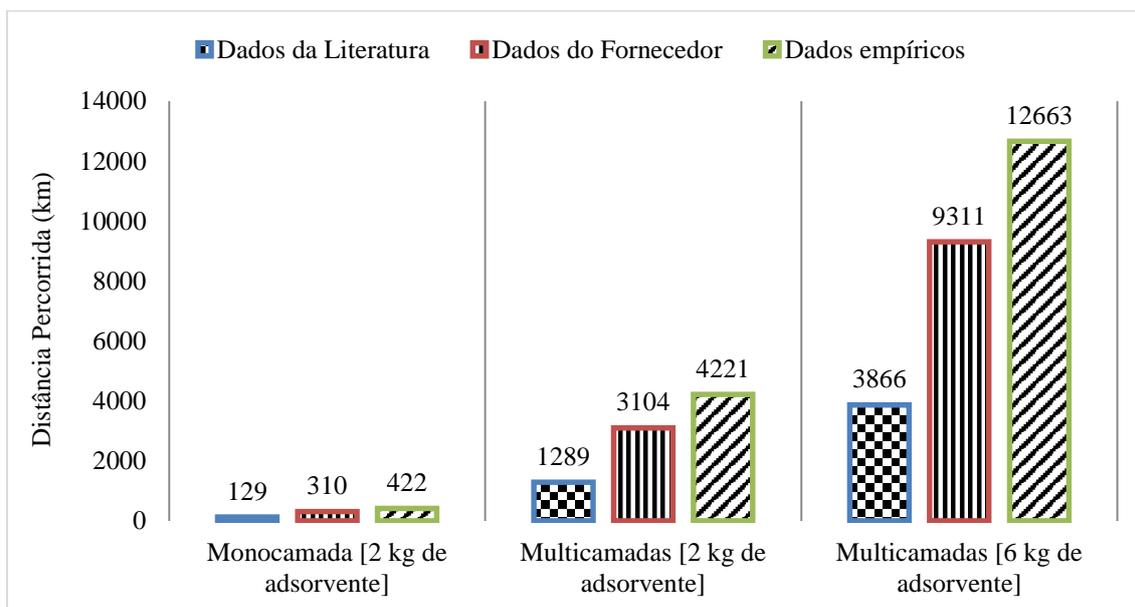


FIGURA 4.42 – Distância percorrida para saturação da zeólita sintética Oxan_X na coluna de leito fixo, quando o veículo está operando com Gasolina 22% AEAC em percurso combinado (55% urbano e 45% estrada).

Os resultados empíricos consideram a adsorção em multicamadas (10 camadas) de moléculas de CO_2 adsorvidas sobre a superfície do adsorvente, considerando, que o espaço ocupado por cada molécula de CO_2 sobre a superfície do adsorvente corresponde à área do quadrado circunscrito pelo diâmetro da molécula de CO_2 . Os resultados foram

determinados em função da área superficial medida das zeólitas sintética Oxan_X e natural ZN 2040. Com os dados da capacidade de adsorção disponíveis na literatura, a coluna de leito fixo preenchida com 6 kg de zeólita sintética Oxan_X irá saturar após uma circulação de 2.529 km. Já considerando os dados do fornecedor, que indica uma capacidade de adsorção de CO_2 equivalente a 25% da massa de adsorvente, este percurso estende-se para 6.090 km. Utilizando os dados empíricos para esta projeção a saturação ocorre com 8.283 km, quando o veículo está operando somente com combustível Etanol. Operando com Gasolina 22% AEAC, os resultados são 3.866 km com dados da literatura, 9.311 km usando os dados do fornecedor e 12.663 km com os dados empíricos. Em percurso combinado (55% urbano e 45% estrada).

Como não há resultados de literatura disponíveis para a zeólita natural ZN 2040 os resultados empíricos mostram que a saturação da coluna de leito fixo preenchida com esta zeólita ocorreria após a circulação de 974 km para Etanol e 1.489 km quando opera com Gasolina 22% AEAC. Em geral, a saturação dos adsorventes dependerá essencialmente das dimensões e quantidade mássica de adsorventes na coluna de leito fixo de fluxo horizontal, além da capacidade estrutural dos adsorventes para formação de multicamadas e da temperatura dos gases de adsorção.

4.7 Custo Financeiro da Adsorção

Com os dados da saturação das zeólitas é possível avaliar o custo financeiro para remoção dos gases de efeito estufa e precursores dos gases de emissões veiculares. Com o valor de mercado da zeólita sintética em torno de US\$ 50,00/tonelada, de acordo com os dados de saturação apresentados para o Etanol o custo para remoção dos gases de efeito estufa produzidos na combustão dos motores do ciclo Otto de tecnologia “*Flex Fuel*” para adsorção em multicamadas, está estimado em US\$ 0,119/1000 km com os dados da literatura, US\$ 0,049/1000 km aplicando os dados do fornecedor e US\$ 0,036/1000 km quando considera os dados empíricos em percurso combinado, 55% de circulação em trecho urbano e 45% de circulação em trecho estrada. Para o combustível Gasolina 22% AEAC, estes valores são: US\$ 0,078/1000 km com os dados da literatura, US\$ 0,032/1000 km aplicando os dados do fornecedor e US\$ 0,024/1000 km quando considera os dados empíricos.

4.8 Coprocessamento e Reaproveitamento dos Adsorventes Saturados

O uso em grande escala de componentes zeolíticos, embora não tóxicos, quando não descartados de forma adequada podem representar um problema ambiental. Com percepções cada vez mais severas, por parte da sociedade, as operações industriais e o ciclo de vida dos componentes industrializados são operações que definem a permanência de um produto no mercado, portanto, neste trabalho, por se tratar de componentes que são gerados em grandes quantidades e de baixo valor agregado, é proposto uma alternativa para o reaproveitamento e coprocessamento dos resíduos das zeólitas saturadas, empregadas nas colunas de leito fixo de fluxo horizontal veicular. Aqui se propõe a mineralização do carbono, através da deposição das zeólitas saturadas em solos inativos ou solos virgens, entretanto, o uso desta técnica deve ser criterioso, pois, de acordo com o solo escolhido poderá haver um estímulo aos micro-organismos decompositores existentes no solo, os quais, além de consumir todo o carbono adicionado, também podem degradar a matéria orgânica nativa do solo. Esta é uma alternativa que deve ser aplicada após um adequado estudo do solo de destinação das zeólitas saturadas.

5 CONCLUSÕES

Os testes realizados demonstraram que o uso de materiais adsorventes para captura de gases de efeito estufa (CO_2 e Hidrocarbonetos) e gases precursores de efeito estufa, diretamente no escapamento veicular, através da tecnologia de coluna de leito fixo de fluxo horizontal, é uma forma inédita e eficaz, proposta para mitigação desses gases, emitidos pelos veículos automotores. Esta técnica é um contribuinte eficaz na soma de ações para reduzir as emissões de gases de efeito estufa e gases precursores, gerados pelos veículos automotores.

Os resultados mostraram que o uso da coluna de leito fixo de fluxo horizontal empacotada com, aproximadamente, 2,0 kg de zeólita sintética Oxan_X, adsorvente que apresentou melhor desempenho, pode reduzir em média, 2,20% nas emissões de CO_2 , em ciclo urbano e estrada, com ambos combustíveis. Já para os hidrocarbonetos totais, incluído o gás metano (CH_4), utilizando Etanol a redução chega a 22,74% e, com Gasolina 22% AEAC obteve redução de 20,45% nos ciclos urbano e estrada. Além da redução de 14,26% do monóxido de carbono (CO) com Etanol, e redução de 16,67% com Gasolina 22% AEAC nos ciclos urbano e estrada. Apesar da zeólita natural ZN 2040, também, contribuir para a redução dos gases de efeito estufa e, principalmente, o CO_2 , a zeólita sintética Oxan_X demonstrou melhor desempenho quanto a capacidade de adsorção dos gases de efeito estufa e dos precursores, emitidos pelos motores de combustão interna dos veículos automotivos.

Os adsorventes, natural e sintético, apresentaram características singulares. A zeólita natural ZN 2040, em sua composição química, apresenta abundância do elemento químico silício (Si), quando comparado aos outros elementos químicos que constituem sua estrutura molecular, principalmente, quando se trata do alumínio (Al), de fundamental importância na organização geométrica do arranjo cristalino de aluminossilicatos. Além de apresentar quantidades moderadas de outros metais como o ferro (Fe), potássio (K), cálcio (Ca) e enxofre (S). Nesta zeólita natural a relação Si/Al está numa razão de 6:1 o que lhe confere um diâmetro médio de poros 2 (duas) vezes superior ao diâmetro dos poros da zeólita sintética Oxan_X, cuja relação Si/Al é da

ordem de 1,6:1, uma alta abundância do elemento químico alumínio (*Al*), razão oposta à zeólita natural. As zeólitas apresentaram comportamentos diferentes de perdas de massa. Sendo a zeólita natural ZN 2040 mais estável e a zeólita sintética Oxan_X, apresenta maior sensibilidade para perda de massa total.

Na caracterização textural dos adsorventes, a zeólita natural ZN 2040, com menor volume total de poros (0,0683 cm³/g), menor área BET (59,5 m²/g) e maior diâmetro médio (48 Å), possui uma isoterma do tipo IV caracterizada por uma curva isotérmica de histerese, associada com a condensação capilar nos mesoporos e limitada para altas relações de p/p^0 . A isoterma de adsorção/dessorção de *N*₂ da zeólita sintética Oxan_X do tipo I (típica de materiais com elevada presença de microporos) apesar do maior volume de microporos (0,2989 cm³/g) em sua estrutura, que lhe confere maior área específica superficial (506,6 m²/g) diâmetro médio de poros de 23,6 Å, percebe-se em sua parcela mesoporosa um maior tamanho de poros, em torno, de 104,9 Å.

O uso em grande escala de componentes zeolíticos quando não descartados de forma adequada podem representar um problema ambiental, por isto, uma alternativa para o reaproveitamento e coprocessamento das zeólitas saturadas seria a mineralização do carbono, através da deposição das zeólitas saturadas em solos inativos ou solos virgens, após um adequado estudo do solo de destinação das zeólitas saturadas.

Os resultados apresentados, neste trabalho, mostram uma contribuição para redução até o ano 2020, em torno de, 1,50% nas emissões de *CO*₂ com Etanol e de 1,00% quando utiliza Gasolina 22% AEAC. Já para as emissões de *CO*, um gás precursor de efeito estufa, consegue-se uma redução média de 15% com combustível Etanol e de 19% com a Gasolina 22% AEAC com os veículos de motorização entre 1.4 L e 2.0 L, utilizando a tecnologia de coluna de leito fixo de fluxo horizontal empacotada com zeólita sintética Oxan_X. Estas projeções são realizadas para um ciclo de percurso combinado (55% urbano e 45% estrada). Quando os dados são apresentados separadamente, percurso urbano e estrada estes números chegam até 2,20% de redução do *CO*₂ e até 22% de redução do *CO*.

A zeólita sintética Oxan_X com melhor desempenho, apresentou resultados positivos na redução das emissões de *CO*₂ e dos gases precursores, principalmente o *CO*, tanto para

queima de Gasolina 22% AEAC quanto de Etanol combustível. Foram conseguidas reduções, em média, de 2,20% de CO_2 e em torno, de 17,00%, nas reduções dos gases precursores de efeito estufa, além de contribuir de forma significativa na redução dos demais poluentes veiculares. Em longo prazo, o uso da coluna de leito fixo veicular contribui com a redução de, aproximadamente, 764.000 t de CO_2 e 23.300 t de CO quando o veículo está operando com Gasolina 22% AEAC, e 1.168.000 t de CO_2 e 18.000 t de CO quando o veículo está operando com Etanol combustível, considerando somente os veículos na faixa de motorização de 1.4 L a 2.0 L e empregando uma coluna de leito fixo com 2,0 kg de adsorventes.

Independentemente dos níveis de redução obtidos com a metodologia de captura proposta neste trabalho, a pesquisa inédita da aplicação de coluna de leito fixo em veículos automotores, abre caminho para um aperfeiçoamento da metodologia envolvendo novos materiais e também novas técnicas para mitigação de gases de efeito estufa, precursores e gases poluentes emitidos por veículos automotores. A eficiência da zeólita sintética Oxan_X na adsorção do monóxido de carbono (CO), pode servir como suporte na redução de metais nobres do conversor catalítico utilizado nos veículos automotores. Isto pode auxiliar na construção de catalisadores eficientes de baixo custo com menor quantidade de metais nobres agregados.

Os automóveis poderiam ser fabricados de modo mais eficiente do ponto de vista energético e assim gastar menos combustível para percorrer uma dada distância. Entretanto, as melhorias na eficiência energética não conduzem necessariamente a uma redução na demanda de energia nem nas emissões de dióxido de carbono (CO_2) e outros gases de efeito estufa. A razão é que se os equipamentos são fabricados de modo a diminuir o consumo de energia, os custos requeridos para executar uma dada tarefa reduzem, havendo uma tendência natural de usar o equipamento com mais frequência dado que sua operação é de menor custo. Assim, devido ao efeito “ricochete”, a economia de energia e a redução de gases de efeito estufa (CO_2) atribuídas à melhor eficiência no consumo energético não seriam conseguidas ao longo prazo, mas, com tecnologias de captura de CO_2 , somado à eficiência no consumo de combustíveis, é possível manter as emissões de CO_2 e gases precursores de efeito estufa, em níveis controlados e aceitáveis, mesmo com o aumento nos consumos energéticos mundiais pelo uso dos transportes automotivos.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Em um trabalho científico, principalmente, quando está envolvido uma nova tecnologia, nem sempre é possível obter todas respostas devido ao tempo e complexidade para execução, por isso, algumas sugestões para investigações que possam contribuir para o avançamento discutido neste trabalho são propostas aqui.

Investigar tipos de adsorventes naturais, extraídas em território Nacional, para aplicação na captura de CO_2 e de gases precursores de efeito estufa em colunas de leito fixo, que possam ser aplicadas em fluxos gasosos de alta temperatura.

Fazer análise térmica e ensaios de propriedades mecânica após a saturação dos adsorventes empregados na coluna de leito fixo.

Estudar a melhor geometria para aplicação da coluna de leito fixo de fluxo horizontal em diferentes veículos automotores.

Avaliar as emissões veiculares com o veículo sem catalisador montado, utilizando apenas a coluna de leito fixo de fluxo horizontal, como meio de redução de gases poluentes.

Realizar os testes de emissões veiculares utilizando a coluna de leito fixo empacotada com as zeólitas natural ZN 2040 e sintética Oxan_X com diferentes massas e volumes para verificar a capacidade de adsorção em função da quantidade de zeólitas na coluna.

Avaliar a temperatura na câmara de combustão e a perda de carga na exaustão quando se utiliza a tecnologia de coluna de leito fixo de fluxo horizontal com as diferentes zeólitas.

Investigar a capacidade de diferentes zeólitas para adsorção de outros gases de efeito estufa dos veículos automotores que utilizam diesel como combustível.

Investigar uma proposta para redução do NO_x quando se instala a coluna de leito fixo no veículo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 1585: **Veículos Rodoviários: Código de Ensaio de Motores: Potência Líquida Efetiva**. Rio de Janeiro, 1996.

2 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 6601: **Veículos rodoviários automotores leves: Determinação de hidrocarbonetos, monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio, dióxido de carbono e material particulado no gás de escapamento**. Rio de Janeiro, 2005.

3 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 7024: **Veículos rodoviários automotores leves: Medição do consumo de combustível**. Rio de Janeiro, 2002.

4. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 12026: **Veículos rodoviários automotores leves: Determinação de aldeídos e cetonas contidos no gás de escapamento, por cromatografia líquida: Método DNPH**. Rio de Janeiro, 2009.

5. AFONSO, J.C., PONTES, A.B., SANTOS, E.S., MENEZES, M.S., AGUIAR, R.M. **Reciclagem Química de Zeólitas Comerciais Desativadas**. Química Nova. São Paulo, v.27, n.4, p.315-319, 2004.

6. AGUIAR, M.R.M.P., NOVAES, A.C., GUARINO, A.W.C. **Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos**. Química Nova, v.25 (6B) p.1145-1154, 2002.

7. AHMAD, A.A., HAMEED, B.H. **Fixed-bed adsorption of reactive azo dye onto granular activated carbon prepared from waste**. J. Hazard. Mater. 175, p.298–303, 2010.

8. AKSU, Z., KUTSAL, T. **Determination of kinetic parameters in the biosorption of copper (II) on Cladophora sp., in a packed bed column reactor.** Process Biochem. 33, p.7-13, 1998.
9. AMARAL, R.A. **Influência de Parâmetros Geométricos e de Funcionamento do Motor nas Emissões de Aldeídos por um Veículo a Álcool.** Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia Mecânica. PUC Minas. Belo Horizonte, MG, Brasil. 1v. 71p. 2000.
10. AUGIER, F., LAROCHE, C., BREHON, E. **Application of computational fluid dynamics to fixed bed adsorption calculations: Effect of hydrodynamics at laboratory and industrial scale.** Sep. Purif. Technol. 63, p.466-474, 2008.
11. AVEYARD, R., HAYDON. D. A. **An Introduction to the Principles of Surface Chemistry.** Cambridge University Press, Cambridge, 1973.
12. AVL Holding Pierburg Instruments GmbH. Disponível em: <<https://www.avl.com/pierburg-instruments-gmbh>>. 2001. Acesso em 20/09/2012.
13. A. PFENNINGER. **Structures and Structure Determination: Manufacture and Use of Zeolites for Adsorption Processes.** Molecular Sieves. Volume 2, Springer-Verlag Berlin Heidelberg. p.163-198, 1999.
14. BADER, N. **Catalyst Handling and Disposal Become more Important in Environmental Era.** Oil & Gas Journal. p.64-66, março 1996.
15. BAIRD, C. **Química ambiental.** Porto Alegre: Bookman, 622p., 2002.
16. BALANÇO ENERGÉTICO NACIONAL (BEN), Ministério de Minas e Energia, 1999.
17. BARRER, R.M. **Hydrothermal Chemistry of Zeolites.** Academic Press. London. 1982.

18. BEATY, R.D., KERBER, J.D. **Concepts, Instrumentation and Techniques in Atomic Absorption Spectrophotometry**. 1993.
19. BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP e OIML. Segunda Edição Brasileira do Guia para Expressão da Incerteza de Medição (ISSO GUM). Campinas: Serifa, p.20, 1981.
20. BIRD, R.B., STEWART, W. E., LIGHTFOOT, E. N. **Transport Phenomena**, 2nd ed. Wiley. New York, 2002.
21. BOHART, G.S., ADAMS, E.Q. **Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine**. J. Chem. Soc. 42, p.523–544, 1920.
22. BRECK, D.W. – *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use*, John Wiley and Sons, Inc., New York, Malabar, Flórida, 1974.
23. BRUNAUER, S., EMMETT, P.H., TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. J. Amer. Chem. Soc. 60. p.309–319, 1938.
24. CALERO, M., HERNAINZ, F., BLAZQUEZ, G., TENORIO, G., MARTIN-LARA, M.A. **Study of Cr (III) biosorption in a fixed-bed column**. J. Hazard. Mater. 171, p.886-893, 2009.
25. CASARIN, G.L. **Determinação Experimental das Curvas de Ruptura de CO₂ sobre Hidrotalcita em Temperaturas Elevadas**. XVIII Congresso Regional de Iniciação Científica e Tecnológica. Florianópolis, SC, Brasil, 2003.
26. CASTILLA, M.C. **Eliminacion de Contaminantes Orgânicos de las águas mediante adsorción em materiales de carbón**. Granda – Espanha Departamento de Quimica Inorgánica, Facultad de Ciencias, 2004.
27. CATÁLOGO AUTOSORB IQ. QUANTACHROME INSTRUMENTS, Rev. D0113, 2013. Disponível em:

http://www.quantachrome.com/gassorption/autosorb_iq_mp.html. Acesso em 11 de maio de 2013.

28. CERUTTI, E.L. **Separação de Compostos Petroquímicos em Unidades de Leito Móvel Simulado**. Dissertação de mestrado. UFSC, Florianópolis, SC, 2003.

29. CERUTTI, E.L. **Dessulfurização da Gasolina por Adsorção em Zeólitas “Y” Trocadas com Cobre**. Tese de doutorado. UFSC; Florianópolis, SC, Brasil. 1v., 2007.

30. CHI, C.W., WASAN, D.T. **Fixed bed adsorption drying**, AIChE J. 16, p.23-31, 1970.

31. CIOLA, R. **Fundamentos da catálise**. São Paulo. Editora Moderna, Editora da Universidade de São Paulo, SP, 1981.

32. CLARKE, C. **Zeolites: Take off for the Tuff Guys**. Industrial Minerals, p.21-32. Feb. 1980.

33. CLAUDINO, A. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, Brasil. 1v. 90p.: il., 2003.

34. CONPET. 2013. **Guia do PEB Veicular**. Disponível em: http://pbeveicular.petrobras.com.br/Guia_PBE_Veicular_INMETRO.pdf. Acessado em 03/09/2013.

35. CORMA, A., DAVIS, M. E. **Chem. Phys.** v.5, 304p., 2004.

36. COSTA, T.O. **Modelagem da Formação e Emissão de Aldeídos em Motores Operando com Etanol**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, Brasil. 1v. 109p., 2007.

37. CRITTENDEN, B., THOMAS, W.J. **Adsorption technology and design**. Elsevier Science and Technology Books, 271p., 1998.
38. CUNDY, C.S., COX, P.A. **Micropor. Mesopor. Mater.** v.1, 82p., 2005.
39. CUSSLER E.L. **Difussion, mass transfer in fluid systems**. New York – USA: 2ªed. Ed. Cambridge University Press, 1997.
40. DABROWSKI, A. **Adsorption – from theory to practice**. Advances in Colloid and Interface Science. Elsevier, Amsterdam, Ed. 93, p.135 - 224, 2001.
41. DANA, J.D. **Manual de Mineralogia (Dana-Hurlbut)**. São Paulo: Editora S.A. 642p., 1981.
42. DANTAS, T.L.P. **Adsorção de CO₂ e N₂ sobre carvão ativado e zeólita 13X: Isotermas de Equilíbrio através de medidas gravimétricas**. 7º Encontro Brasileiro sobre Adsorção. Campina Grande, PB, Brasil, 2008.
43. DANTAS, T.L.P. **Separação de dióxido de carbono por adsorção a partir de misturas sintéticas do tipo gás de exaustão**. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, Brasil. 1v. 158p., 2009.
44. DANTAS, T.L.P., LUNA, F.M.T., SILVA JR., I.J., AZEVEDO, D.C.S., GRANDE, C.A., RODRIGUES, A.E., MOREIRA, R.F.P.M. **Carbon dioxide-nitrogen separation through adsorption on activated carbon in a fixed bed**. Chemical Engineering Journal, doi:10.1016/j.cej.2010.08.026, 2010.
45. DELGADO, J.A., UGUINA, M.A., SOTELO, J.L., RUIZ, B. **Fixed-bed adsorption of carbon dioxide-helium, nitrogen-helium and carbon dioxide-nitrogen mixtures onto silicalite pellets**. Sep. Purif. Technol. 49, p.91-100, 2006a.

46. DELGADO, J.A., UGUINA, M.A., SOTELO, J.L., RUIZ, B. **Modelling of the fixed-bed adsorption of methane/nitrogen mixtures on silicalite pellets.** Sep. Purif. Technol. 50, p.192-203, 2006b.
47. DO, D.D. **Adsorption Analysis: Equilibria & Kinetics.** Imperial College Press: London. v. 2. Series on Chemical Engineering, 1998.
48. EIA. **Independent Statistics and Analysis, International Data.** United States Energy Information Administration, Washington, DC, USA, 2010.
49. FALCÃO, G., PAIVA, P.R.P. **Caracterização de zeólita e sua aplicação como adsorvente de sulfato de amônia.** Anais da XIII Jornada de Iniciação Científica, CETEM/MCT, 2005. CD Room.
50. FEBRIANA, N., LESMANA, S.O., SOETAREDJO, F.E., SUNARSO, J., ISMADJI, S. **Neem leaf utilization for copper ions removal from aqueous solution.** J. Taiwan Inst. Chem. E. 41, p.111–114, 2010.
51. FENABRAVE. Disponível em: <http://www3.fenabrave.org.br:8082/plus/modulos/listas/index.php?tac=indices-e-numeros&idtipo=1&layout=indices-e-numeros>, 2013. Acesso em 20/11/2013.
52. FERRUFINO, G.L.A.A. **Uma modelagem de sequestro e armazenamento de dióxido de carbono atmosférico.** Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Estadual Paulista Júlia de Mesquita Filho, São Paulo, SP, Brasil. 1v. 159p., 2008.
53. FIGUEIREDO, C.A. **Desenvolvimento de uma Instalação de Separação de Gases por Adsorção e Modelagem do Processo.** Tese de Doutorado, Campinas, São Paulo: Universidade Estadual de Campinas. 1v, 210p., 2000.
54. FIGUEIREDO, J.L., RIBEIRO, F.R. **Catálise Heterogênea.** Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.

55. FISHER, B., N. NAKICENOVIC, K. ALFSEN, J. CORFEE MORLOT, F. DE LA CHESNAYE, J.-CH. HOURCADE, K. JIANG, M. KAINUMA, E. LA ROVERE, A. MATYSEK, A. RANA, K. RIAHI, R. RICHELIS, S. ROSE, D. VAN VUUREN, AND R. WARREN. **Issues related to mitigation in the long term context. In: Climate Change 2007: Mitigation of Climate Change. Contribution of Working Group III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change.** B. Metz, O.R. Davidson, P.R. Bosch, R. Dave, and L.A. Meyer (eds.), Cambridge University Press, p.169-250, 2007.
56. FLORIDO, A., VALDERRAMA, C., AREVALO, J.A., CASAS, I., MARTINEZ, M., MIRALLES, N. **Application of two sites nonequilibrium sorption model for the removal of Cu(II) onto grape stalk wastes in a fixed-bed column.** Chem. Eng. Sci. 156, p.298-304, 2010.
57. FOGLER, H.S. **Elements of Chemical Reaction Engineering.** 2nd Edition, Prentice-Hall International, Inc., 1992.
58. FOUST, S.A, WENZEL A., CLUMP W.C., MAUS L., ANDERSEM B.L. **Princípios das Operações Unitárias.** Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos, 2ª Edição, 1982.
59. FRANÇA, S.C.A., UGARTE, J.F.O., SILVA, A.A.S. **Minerais Aplicados à Tecnologia Ambiental: Minerais Verdes.** Comunicação Técnica elaborada para o Livro Rochas Minerais Industriais: Usos e Especificações. Parte 3 – Os Minerais e o Meio Ambiente. CETEM – MCT, Cap. 41, Rio de Janeiro, RJ, p.933-959, 2008.
60. FRANÇA, A.S., OLIVEIRA, L.S., NUNES, A.A., ALVES, C.C.O., **Microwave assisted thermal treatment of defective coffee beans press cake for the production of adsorbents.** Bioresource Technology, v.101, p.1068-1074, 2010, ISSN 0960-8524. ScienceDirect.
61. FREUNDLICH, H. **Collotd and Cqpillary Chemwrry.** Mathucn. London, p.110-134, 1926.

62. FYFE, C.A., GIES, H., KOKOTAILO, G.T., FENG, Y., STROBL, H., MARLER, B., COX, D. E. **Stud. Surf. Sci Catal.** v. 49, 545p., 1989.
63. GIANNETTO, G.P.- **Zeolitas: Características, Propriedades y Aplicaciones Industriales.** Editorial Innovación Tecnológica, Fac. de Ingeniería, Universidad Central de Venezuela, cap. 2 e 4, 1989.
64. GLUECKAUF, E. Theory of chromatography. part 10. formulae for diffusion into spheres, theory of chromatography, *Trans. Faraday Soc.*, 51, n.11, p.1540-1551, 1955.
65. GOLLAKOTA, S.V. & CRRISWELL, D. **Study of an adsorption process using silicalite for sulfur dioxide removal from combustion gases.** Industrial & Engineering Chemistry Research, 27(1), p.139-143, 1988.
66. GOMES, P.S., LEAO, C.P., RODRIGUES, A.E. **Simulation of true moving bed adsorptive reactor: Detailed particle model and linear driving force approximations.** Chem. Eng. Sci. 62, p.1026-1041, 2007.
67. GOMIDE, R. **Operações Unitárias**, Edição do autor, São Paulo, 1980.
68. GOYAL, M., BHAGAT, M., DHAWAN, R. **Removal of mercury from water by fixed bed activated carbon columns.** J. Hazard. Mater. 171, p.1009–1015, 2009.
69. GRAMLICH, V., MEIER, W. M., *Z. Kristallogr.*, 133, p.134-149, 1971.
70. GUISET, M., RIBEIRO, F.R. **Zeólitos – um nanomundo ao serviço da catálise**, Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa, 2004.
71. GUTSCHE, R., BUNKE, G. **Modelling the liquid-phase adsorption in packed beds at low Reynolds numbers: An improved hydrodynamic model.** Bioresour. Technol. 63, p.4203-4217, 2008.
72. HAMD AOUI, O., NAFFRECHOUX, E. **Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part I. Two-parameter**

models and equations allowing determination of thermodynamic parameters. J. Hazard. Mater. 147, p.381–394, 2007.

73. HAN, R., WANG, Y., ZHAO, X., WANG, Y., XIE, F., CHENG, J., TANG, M. **Adsorption of methylene blue by phoenix tree leaf powder in a fixed-bed column: experiments and prediction of breakthrough curves.** Desalination, 245, p.284-297, 2009.

74. HEYWOOD, J.B. **Internal Combustion Engines Fundamentals.** McGraw-Hill, Singapore, 1988.

75. HOLMAN, J.P. **Experimental Methods for Engineers.** 6. ed. New York: McGraw-Hill, 1994.

76. HOUGHTON, J.T., MEIRA FILHO, L.G., CALLANDER, B.A., HARRIS, N., KATTENBERG, A., MASKELL, K. **Climate Change 1995 e Climate Change 1994.** Cambridge, U.K. Cambridge University Press. (Published for the Intergovernmental Panel on Climate Change), 1996 e 1995.

77. INMETRO. **Portaria n.º 377, de 29 de setembro de 2011.** Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior. Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia – INMETRO. 2011. Disponível em: <http://www.inmetro.gov.br/legislacao/rtac/pdf/RTAC001739.pdf>. Acesso em: 20/09/2013.

78. INMETRO. **Sistema Internacional de Unidades.** SI. 8. ed. Rio de Janeiro, 2003. 116 p. ISBN 85-87-87090-85-2.

79. IPCC Special Report on Renewable Energy Sources and Climate Change Mitigation. Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change [O. Edenhofer, R. Pichs-Madruga, Y. Sokona, K. Seyboth, P. Matschoss, S. KADNER, T. ZWICKEL, P. EICKEMEIER, G. HANSEN, S. SCHLÖMER, C. VON STECHOW (eds)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New

York, NY, USA, 1075p., 2011. Disponível em <http://www.ipcc.ch>. Acesso em: 29/01/2012.

80. IPCC. **Climate Change 2007: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change.** Core Writing Team, R.K. Pachauri, and A. Reisinger (eds.), Cambridge University Press, 104p., 2007a.

81. IPCC. **Special Report on Emission Scenarios.** N. Nakicenovic and R. Swart (eds.), Cambridge University Press, 570p., 2000a.

82. IPCC. **Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change. Contribution of Working Group III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change.** [Edenhofer, O., R. Pichs-Madruga, Y. Sokona, E. Farahani, S. Kadner, K. Seyboth, A. Adler, I. Baum, S. Brunner, P. Eickemeier, B. Kriemann, J. Savolainen, S. Schlömer, C. von Stechow, T. Zwickel and J.C. Minx (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2014.

83. ITO, K. e YANO, T. **Methanol and Formaldehyde Kinetics in the Exhaust System of a Methanol Fuelds Spark Ignition Engines.** Proceedings of the IV International Symposium on Alcohol Fuel Technology, Vol. II, Brazil, 1980.

84. IUPAC. **Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units.** London: Butterworths, 1972.

85. IUPAC. **REPORTING PHYSISORPTION DATA FOR GAS/SOLID SYSTEMS with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity** (Recommendations 1984). Pure and Applied Chemistry, v.57, n.4, p.603 – 619, 1985.

86. JELLALI, S., DIAMANTOPOULOS, E., KALLALI, H., BENNACEUR, S., ANANE, M., JEDIDI, N. **Dynamic sorption of ammonium by sandy soil in fixed bed columns: Evaluation of equilibrium and non-equilibrium transport processes.** J. Environ. Manage. 91, p.897-905, 2010.

87. JIEXIANG, G., SUREN, T. **The application of natural zeolite in China.** In: Proceeding of the International Congress on Applied Mineralogy, ICAM'93, Fremantle, Wester Australia, May, 31/June, 2, 1993.
88. JOHNSON, S.A., BRIGHAM, E.S., OLLIVIER, P.J. e MALLOUK, T.E. **Effect of micropore topology on the structure and properties of zeolite polymer replicas.** *Chem. Mater.*, v.9, p.2448-2458, 1997.
89. KETZER, J.M., CAPORALE, G., ROCHA, H., ROCKETT, G. **CARBMAP BRAZIL.** Apresentação feita no Seminário Internacional sobre Sequestro de Carbono e Mudanças Climáticas, Cuiabá- MT. 2006.
90. KETZER, J.M., CAPORALE, G., ROCHA, H., ROCKETT, G. **CARBMAP BRAZIL.** Apresentação em poster no Carbon Sequestration Leadership Fórum, Paris, 2007.
91. KLINE, S.J., MCCLINTOCK, F.A. **Describing Uncertainties in Single Sample Experiments.** Mechanical Engineering, ASME JOURNAL OF FLUIDS ENGINNERING. v.75, p.3-8, 1953.
92. LANGMUIR, I. **The adsorption of gases on planes of glassmica and platinum.** *J. Amer. Chen.*, v.40, p.1361, 1918.
93. LI, P., XIU, G., RODRIGUES, A.E. **Modeling breakthrough and elution curves in fixed bed of inert core adsorbents: analytical and approximate solutions.** *Chem. Eng. Sci.* 59, p.3091-3103, 2004.
94. LIMA, Y.S., **Estudo da Capacidade de Adsorção de CO₂ em Zeólita 13X para a Separação de Gases Industriais.** 4º PDPETRO, Campinas, SP, p.21-24 de Outubro de 2007.
95. LÓPEZ, D.R.S. **Separação de CO₂ em gases de combustão – Aplicação de membranas e Criogenia.** Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em

Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil. 1v. 74p., 2010.

96. LUA, A.C., JIA, Q. **Adsorption of phenol by oil-palm-shell activated carbons in a fixed bed.** Chem. Eng. J. 150, p.455-461, 2009.

97. LUKCHIS, G.M. Adsorption Systems. Chemical Engineering; June; 1973.

98. LUNA, F.M.T. **Adsorção de compostos poliaromáticos em matérias nanoporosos.** Dissertação de mestrado, Fortaleza, Ceará: Universidade Federal do Ceará, 2007.

99. LUZ, A.B. **“Zeólitas: propriedades e usos industriais”.** Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, Série Tecnologia Mineral, 68, 35p., 1995.

100. Lv, L., ZHANG, Y., WANG, K., RAY, A.K., ZHAO, X.S. **Modeling of the adsorption breakthrough behaviors of Pb²⁺ in a fixed bed of ETS-10 adsorbent.** J. Colloid Interf. Sci. 325, p.57-63, 2008.

101. MACÊDO, M.I.N. **Remoção de Enxofre na Gasolina Através de Processos de Adsorção Utilizando Zeólita NiY.** Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE, Brasil. 1v. 93p., 2003.

102. MADIA, G.S., BARBIERI, G., DRIOLI, E. **Theoretical and experimental analysis of methane steam reforming in a membrane reactor.** The Canad. Journ. Chem. Eng., **77**, n.4, p.698-706, 1999.

103. MAGEE, H.M., SULLIVAN, N. S. **Nitrogen Gas Adsorption in Zeolites 13X and 5A.** Walla Walla University, 204 S. College Ave., College Place, WA 99324, 2008.

104. MAIA, J.L.P. **Separação e Captura do Dióxido de Carbono em Instalações Marítimas de Produção de Petróleo.** Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação

em Engenharia Civil, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil. 1v. 216p., 2007.

105. MALISKA, C.R. **Transferência de Calor e Mecânica dos Fluidos Computacional**. Brasil. Ed. LTC – Livros Técnicos e Científicos S.A., 1995.

106. MARSH, H., RODRIGUEZ-REINOSO F. **Activated Carbon**. Ed. Elsevier Science & Technology Books., 2006. ISBN: 0080444636.

107. MARTINS, L., CARDOSO, D. **Aplicação Catalítica de Peneiras Moleculares Básicas Micro e Mesoporosa**. Quim. Nova, Vol. 29, No. 2, p.358-364, 2006.

108. MASCARENHAS, A.J.S., OLIVIRA, E.C., PASTORE, H.O. **Peneiras Moleculares: Selecionando as Moléculas por seu Tamanho**. Cadernos Temáticos, Quím. Nova, Ed. Especial. p.25–34. Maio 2001.

109. MASEL R.I. **Principles of adsorption and reaction on solid surfaces**. New York – USA. 1ª ed. Ed. John Wiley & Sons Inc., 1996.

110. McCABE, W.L., SMITH, J. C., HARRIOT, P. **Unit Operations of Chemical Engenieering**. McGraw-Hill, 1985.

111. MCT. Ministério da Ciência e Tecnologia. Segundo Inventário Brasileiro de Emissões Antrópicas de Gases de Efeito Estufa – Relatório de Referência – Emissões de Gases de Efeito Estufa no Transporte Rodoviário. Brasília, 2010.

112. MCTI – Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação. **Estimativas Anuais de Emissões de Gases de Efeito Estufa no Brasil**. Brasília, DF, Brasil, 2013

113. MENDONÇA, L.A. **Estudo de Viabilidade Técnica de Recuperação de Metais a Partir de Zeólitas Comerciais Desativadas**. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. 1v. 55p., 2005.

114. MERIAM company. **Catálogo de Produtos**. Disponível em: <http://www.meriam.com/product-category/laminar-flow-element/>, 2012. Acesso em: 21 de setembro de 2012.
115. MIGNONI, L.M. **Zeólitas Obtidas com Líquidos Iônicos como Direcionadores de Estrutura: Síntese e Reatividade**. Tese de Doutorado, Porto Alegre, RS: Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 1v. 147p., 2012.
116. MOORE, W.J. **Físico-química**. São Paulo, Edgar Blucher, v.2, 1976.
117. MORBIDELLI, M., SERVIDA, A., STORTI, G., CARRA, S. **Simulation of Multicomponent Adsorption Beds. Model Analysis and Numerical Solution**. Ind. Eng. Chem. Fundam.; v. 21, p.123–131, 1982.
118. MOREIRA, R.F.P.M., JOSÉ, H.J.E SOARES, J.L. **Isotermas de Adsorção de Corantes Reativos sobre Carvão Ativado**. In. 2º Encontro Brasileiro sobre Adsorção, maio de 1998, Florianópolis, Santa Catarina. *Anais de Trabalhos Apresentados*, Leonel T. Pinto (editor), pp. 85-91, Universidade Federal de Santa Catarina, SC, Brasil, 2000.
119. MUCCIACITO, J.C. **Conceitos e Aplicações do Carvão Ativado**. Revista Meio Filtrante, São Paulo, n.22, Set./Out., 2006. Disponível em <<http://www.meiofiltrante.com.br/materias>>. Acesso em: 20 de fev. 2012.
120. MULLER, C.C. **Avaliação da Utilização de Carvão Ativado em Pó na Remoção de Microcistina em Água para Abastecimento Público**. Porto Alegre. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ecologia. UFRGS, 2008.
121. MUMPTON, F.A. **Worldwide deposits and utilization of natural zeolites**. Industrial Minerals, p.30-45, Oct. 1973.
122. MURAT, P.M., AMOKRANE, A. BASTIDE, J.P., MONTANARO, L. **Synthesis of zeolites from thermally activated Kaolinite, some observations on nucleation and growth**. Clay Mineral, v.27, p.119-130, 1992.

123. NAGY, J.B., BODART, P., HANNUS, I., KIRICSI, I. **Synthesis, characterization and use of zeolitic microporous materials**. 1ª ed., Ed. DecaGen Ltd.: Szeged, Hungria, 1998.
124. NAJA, G., VOLESKY, B. **Optimization of a Biosorption Column Performance**. Environ. Sci. Technol. 42, p.5622–5629, 2008.
125. NERI, J.T.C.F. **Caracterização e aplicação de zeólita estilbita para recuperação de dióxido de carbono da queima de gás natural**. Dissertação de Mestrado, Rio Grande do Norte, RN: Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 2v, 120p., 2005.
126. NEVES, C.F.C., JORDÃO, E. **Processo de Separação de gases por adsorção em leito fixo**. XIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ. Foz do Iguaçu. PR. Brasil, 2010.
127. NEVES, C.F.C., SCHVARTZMAN, M. M. A. M. **Separação de CO₂ por meio de tecnologia PSA**. Revista Química Nova, v. 28, p.622-628, 2005.
128. NG, C., MARSHALL, W.E., RAO, R.M., BANSODE, R.R. AND LOSSO, J.N, **Freundlich adsorption isotherms of agricultural by-product-based powdered activated carbons in a geosmin-water system**. Bioresource Technology, v. 85, p.131-135, 2002.
129. NG, C., MARSHALL, W.E., RAO, R.M., BANSODE, R.R. AND LOSSO, J.N. **Activated carbon from pecan shell: process description and economic analysis**. *Industrial Crops and Products*, 17, p.209-217, 2003.
130. NGUYEN, C., DO, D. D. **Preparation of carbon molecular sieves from macadamia nut shells**. *Carbon*, 33, n.12, p.1717-1725, 1995.
131. NOBRE Resistências Elétricas. **Catálogo de Produtos**. Disponível em: <http://nobreresistencias.com.br/eletricas/termopar-tipo-k/>. Acesso em: 21 de setembro de 2012. p.1.

132. OBERZINER, A.L.B., SOARES, J.L., MOREIRA, R. F. P. M. **Estudo da Adsorção de CO₂ em Carvão Mineral Catarinense**. VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, UNICAMP, SP, 2005.
133. OLIVEIRA, P.S., ALMEIDA, R.M.R.G. **Adsorção de glicose e frutose em carvão ativo e resina de troca iônica**. UNICAMP: VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica. 6p., 2005. Disponível em: <<http://www.feq.unicamp.br/~cobeqic/tBT37.pdf>>. Acesso em: 22 de jul. 2011.
134. PACALA, S.E., SOCOLOW, R. **Stabilization Wedges: Solving the Climate Problem for the next 50 years with current technologies**. *Science*. v.305, p.968–972, 2004.
135. PACEWSKA, B., WILINSKA, I., BUKOWSKA, M. **Effect of Waste Aluminosilicate Material on Cement Hydration and Properties of Cement Mortars**. *Cement and Concrete Research*, v. 32, p.1823-1830, 2002.
136. PACEWSKA, B., BUKOWSKA, M., WILINSKA, I., SWAT, M. **Modification of the Properties of Concrete by a New Pozzolan – a Waste Catalyst from the Catalytic Process in a Fluidized Bed**. *Cement and Concrete Research*, v. 32, p.145-152, 2002.
137. PAN, B.C., MENG, F.W. , CHEN, X.Q., PAN, B.J., LI, X.T., ZHANG, W.M., ZHANG, X., CHEN, J.L., ZHANG, Q.X., SUN, Y. **Application of an effective method in predicting breakthrough curves of fixed-bed adsorption onto resin adsorbent**. *J. Hazard. Mater.* B124, p.74–80, 2005.
138. PECK, J.D., YANG, R.T. Effect of binary cross-term diffusivities in molecular sieve on adsorber dynamics, *Chem. Eng. Sci.*, 50, n.21, p.3487-3491, 1995.
139. PEDRO, L.O.C.N. **Estatística**. Editora Edgard Blücher Ltda., 1977.
140. PERRY, R.E., CHILTON, C.H. (Ed.) **Chemical Engineers' Handbook**. Tokyo, McGraw-Hill Book Company, 1973.

141. PERUZZO, L.C. **Influência de Agentes Auxiliares na Adsorção de Corantes de Efluentes da Indústria Têxtil em Colunas de Leito Fixo**. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, Brasil. 1v. 80p., 2003.
142. QUEK, S.Y., AL-DURI, B. **Application of film-pore diffusion model for the adsorption of metal ions on coir in a fixedbed column**. Chem. Eng. Process. 46, p.477-485, 2007.
143. RAATZ, F., ROUSSEL, J.C., CANTIANI, R., FERRE, G., NAGY, J.B., Stud. Surf. Sci. Catal., 37, 301p., 1987.
144. RAVAGNANI, A.T.F.S.G., SUSLICK, S.B. **Modelo dinâmico de sequestro geológico de CO₂ em reservatórios de petróleo**. Revista Brasileira de Geociências, v. 38 (1 – suplemento): p.39-60, março de 2008.
145. RESOLUÇÃO Nº 264, do Conselho Nacional do Meio Ambiente, 26 de agosto de 1999, Diário Oficial da União em 22 de março de 2000.
146. REVISTA INICIATIVA VERDE. São Paulo: Caderno: Mudança Global do Clima, O que está acontecendo com o Planeta Terra. [Diniz, I.N., Resende, R. (eds)]. Iniciativa Verde, 1ª Ed, 2014.
147. RODRIGUES, S., SANTOS, P.S. **Zeólitas e seus usos industriais**. Tese de Doutorado. EPUSP. São Paulo, 1984.
148. RODRIGUEZ-REINOSO F. Production and applications of activated carbons. In: *Handbook of Porous Solids*. Eds. Schuth F, Sing KSW, Weitkamp J. Wiley-VCH Verlag GmmH, Weinheim, Germany, p.1766-1827, 2002.
149. ROOSTEI, N., TEZEL, F.H. **Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption**. *Journal of Environmental Management*. v.70 p.157–164, Novembro 2003.

150. RUPP, M.T.C. **Utilização de Zeólitas no Tratamento de Efluentes Inorgânicos**. Tese de doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 1996.
151. RUSSOMANO, V.H. **Introdução à administração de energia na indústria**. São Paulo: Edusp, 1987.
152. RUTHVEN, D.M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. Ed. John Wiley & Sons. New York. 1984.
153. RUTHVEN, D.M. **Encyclopedia of Separation Technology**. v. 1, p.94-126, 1997.
154. SAEDER, J.D. **Separation Process Principles**. Ed. John Wiley & Sons. New York, 886p., 1998.
155. SALEM, A.B.S.H. **Nafta Desulfurization by Adsorption**. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33, p.336-340, 1994.
156. SALES, L.C.M. **Otimização do Sistema de Partida a Frio de Veículos a Álcool para Redução das Emissões na Exaustão**. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, Brasil. 1v. 98p., 2001.
157. SANTACESARIA E. MORBIDELLI M., DANISE P., MERCENARI M., CARRA S. Separation of Xylenes on Y Zeolites. 1. **Determination of the Adsorption Equilibrium Parameters, Selectivities, and Mass Transfer Coefficients through Finite Bath Experiments**. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 21, p.440–445, 1982a.
158. SANTACESARIA, E. MORBIDELLI, M., SERVIDA, A., STORTI, G., CARRA, S. **Separation of Xylenes on Y Zeolites. 2. Breakthrough Curves and their Interpretation**. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* v. 21, p.446–451, 1982b.
159. SANTOS, A.C. **Efeito da Adição de Etanol na Emissão dos Gases do Efeito Estufa nos Motores do Ciclo OTTO**. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Centro Universitário do Instituto Mauá de

Tecnologia, Mauá, RJ, Brasil. 1v. 94p., 2008.

160. SHAW, T.P., Hughes, P.W., Optimize CO₂ removal. Hydrocarbon Processing, Maio. 2001.

161. SHERWOOD, T.K., Pigford, R.L., Wilkie, C.R. **Mass Transfer**, McGraw-Hill, New York, 1975.

162. SHRIVER, D.F., ATKINS, P.W. **Química Inorgânica**, 3ª Ed. Porto Alegre: Bookman, 816p., 2006.

163. SILVEIRA, S.V. **Remoção de Poluentes Gasosos por Adsorção - Tratamento Numérico**. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, Brasil. 1v. 128p., 2001.

164. SINGH, S., SRIVASTAVA, V.C., MALL, I.D., 2009. **Fixed-bed study for adsorptive removal of furfural by activated carbon**. Colloid Surface A 332, p.50-56, 2009.

165. SIVAKUMAR, P., PALANISAMY, P.N. **Adsorptive removal of reactive and direct dyes using non-conventional adsorbent – column studies**. J. Sci. Ind. Res. India 68, p.894-899, 2009.

166. SNIART, M. **Zeolites. CEH Product Review**. In: Chemical Economic Handbook. Stanford: SRI, 1988.

167. SOARES, J.L. **Desenvolvimento de Novos Adsorventes e Processos Híbridos em Reforma Catalítica por Vapor de Água**. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal Santa Catarina, Florianópolis, SC, Brasil, 2003.

168. SOARES, J.L., OBERZINER, A.L.B., JOSÉ, H.J., RODRIGUES, A.E., MOREIRA, R.F.P.M. **Carbon Dioxide Adsorption in Brazilian Coals**. Energy &

Fuels 2007, v.21, p.209–215, 2007.

169. SOARES, J.L. **Remoção de corantes têxteis por adsorção em carvão mineral ativado com alto teor de cinzas**. Dissertação de mestrado. Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 84p., 1998.

170. SONG, C. XU, X. MILLER, B. G. SCARONI, A. W. **Adsorption separation of carbon dioxide from flue gas of natural gas-fired boiler by a novel nanoporous “molecular basket” adsorbent**. Fuel Processing Technology, n. 86, p.14-15, 2005.

171. SOUZA, J.R. **Dessulfurização de Gás Natural Usando Peneiras Moleculares**, Dissertação de Mestrado, UFRN, Rondônia. 2002.

172. SRIVASTAVA, V.C., SWAMY, M.M., MALL, I.D., PRASAD, B., MISHRA, I.M. **Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics**. Colloids and Surfaces A: Physicochem, Eng. Aspects v.272 p.89–104, September 2005.

173. STRANGELAND, A. **Why CO₂ Capture and Storage (CCS) is an important strategy to reduce global CO₂ emissions**. Bellona Paper. <http://www.bellona.no>. T Bellona Foundation, Oslo, Norway, 2007.

174. SUZUKI, M. **Adsorption Engineering**. 1 ed., Amsterdam, Elsevier, 1990.

175. TEIXEIRA, V.G., COUTINHO, F.M.B., GOMES, A.S. **Principais Métodos de Caracterização da Porosidade de Resinas à Base de Divinilbenzeno**. Química Nova, v. 24, n. 6, p.808-818, 2001.

176. TONDEUR, D., GORIUS, A., BAILLY, M. **Dynamics of fixed bed adsorbers**. Nato ASI Adsorption: Science & Technology; Vimeiro, Portugal, July. 1988.

177. TREYBAL, R.E. *Mass-transfer operations*. 3. ed. Singapore, McGraw Hill, 1981.

178. UDDIN, M.T., RUKANUZZAMAN, M., KHAN, M.M.R., ISLAM, M.A. **Adsorption of methylene blue from aqueous solution by jackfruit (*Artocarpus heterophyllus*) leaf powder: A fixed-bed column study.** *J. Environ. Manage.* v.90, p.3443–3450, 2009.
179. VENSELAAR, J. **Evolution of Flue Gas Dessulfurization Processes.** Paper presented during the workshop on FGD organized by the working party on environmental of Chemical Engineering in Vienna, 1981.
180. XIU, G., LI, P. **Prediction of breakthrough curves for adsorption of lead (II) on activated carbon fibers in a fixed bed.** *Carbon* 38, p.975-981, 2000.
181. XU, X., GAO, B., WANG, W., YUE, Q., WANG, Y., NI, S. **Adsorption of phosphate from aqueous solutions onto modified wheat residue: Characteristics, kinetic and column studies.** *Colloid Surface B* 70, p.46–52, 2009.
182. YONG, Z., MATA, V., RODRIGUES, A.E. **Adsorption of Carbon Dioxide Onto Hydrotalcite-Like Compounds (Htlcs) at High Temperatures.** *Ind. Eng. Chem. Res.*, 4, 204p., 2001.
183. WIGLEY, T.M.L., R.RICHERS AND J.A. EDMONDS. *Nature* 379: p.240-243, 1996.
184. WIGLEY, T.M.L. **Geophysical Research Letters.** 22, p.45-48, 1995.
185. WEBER JR., W.J., SMITH, E.H. **Simulation and design models for adsorption processes.** *Environ. Sci. Technol.* 21, p.1040-1050, 1987.
186. WEBER, W.J. **Physicochemical processes for water quality control.** New York, NY.: Wiley-Interscience, 1972.
187. WU, J., CLAEISSON, O., FANGMARK, I., HAMMARSTROM, L.G. **A systematic investigation of the overall rate coefficient in the Wheeler–Jonas equation for adsorption on dry activated carbons.** *Carbon* 43, p.481–490, 2005.

APÊNDICE A – ANÁLISE DE INCERTEZAS

Como os testes dos gases de emissões na exaustão veicular são bastante sensíveis à condição de condução do veículo, foram realizados estudos estatísticos para determinar as incertezas das medições dos testes executados, utilizando a metodologia de Kline e McClintock (1953). Para o cálculo de incerteza máxima dos poluentes, toma-se como base os três testes na configuração original, com o mesmo veículo e piloto, conforme mostrado neste apêndice.

A.1 Cálculo de Incerteza Máxima

Em se tratando de variáveis aleatórias, para os resultados das medições de emissões veiculares, determina-se a incerteza máxima em função da distribuição *t de “Student”* Pedro (1977). Logo a incerteza máxima é calculada por:

$$U_{máx} = \pm \frac{t \times s}{\sqrt{N}} \quad (\text{A.1})$$

em que:

$U_{máx}$ – Incerteza máxima de medição

t – Coeficiente *t Student* (tabelado)

s – Desvio padrão das medições

N – Número de medições

O desvio padrão, (s), das medições é dado por:

$$s = \sqrt{\frac{1}{n} \times \sum (X_i - X_m)^2} \quad (\text{A.2})$$

s – Desvio padrão das medições

n – Número de medições (se $N < 20$, utilize na equação de desvio padrão $n = n - 1$)

X_i – Valor medido

X_m – Média aritmética simples das medições

A incerteza média percentual ($U_{(\%)}$) é dada por:

$$U_{(\%)} = \pm \frac{U_{m\acute{a}x}}{X_m} \times 100 \quad (\text{A.3})$$

$U_{(\%)}$ – Incerteza média percentual (%)

A.2 Incertezas de Leitura

O fabricante dos analisadores especifica que a incerteza nas leituras das emissões de hidrocarbonetos totais (THC), hidrocarbonetos não metano ($NMHC$), óxidos de nitrogênio (NO_x), monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO_2) como sendo 0,5%. Para o cálculo da incerteza máxima das medições foram utilizados os dados dos testes da configuração original do veículo, em g/ciclo, isto é, é determinada a incerteza de medição, no ciclo de emissões FTP 75, completo.

Para os hidrocarbonetos totais (THC), tem-se:

$$u[THC_{ciclo}] = \pm [THC_{ciclo}] \times 0,5\% \quad (\text{A.4})$$

$$[THC_{ciclo}] = THC_{m\acute{e}dio} \times d \quad (\text{A.5})$$

Para os hidrocarbonetos não metano ($NMHC$), tem-se:

$$u[NMHC_{ciclo}] = \pm [NMHC_{ciclo}] \times 0,5\% \quad (\text{A.6})$$

$$[NMHC_{ciclo}] = NMHC_{m\acute{e}dio} \times d \quad (\text{A.7})$$

Para os óxidos de nitrogênio (NO_x):

$$u[NO_{x\text{ciclo}}] = \pm[NO_{x\text{ciclo}}] \times 0,5\% \quad (\text{A.8})$$

$$[NO_{x\text{ciclo}}] = NO_{x\text{médio}} \times d \quad (\text{A.9})$$

Para o monóxido de carbono (CO), tem-se:

$$u[CO_{\text{ciclo}}] = \pm[CO_{\text{ciclo}}] \times 0,5\% \quad (\text{A.10})$$

$$[CO_{\text{ciclo}}] = CO_{\text{médio}} \times d \quad (\text{A.11})$$

Para o dióxido de carbono (CO_2):

$$u[CO_{2\text{ciclo}}] = \pm[CO_{2\text{ciclo}}] \times 0,5\% \quad (\text{A.12})$$

$$[CO_{2\text{ciclo}}] = CO_{2\text{médio}} \times d \quad (\text{A.13})$$

Em que,

$[THC_{\text{ciclo}}]$	- Concentração total de THC no ciclo completo ($g/ciclo$)
$[NMHC_{\text{ciclo}}]$	- Concentração total de $NMHC$ no ciclo completo ($g/ciclo$)
$[NO_{x\text{ciclo}}]$	- Concentração total de NO_x no ciclo completo ($g/ciclo$)
$[CO_{\text{ciclo}}]$	- Concentração total de CO no ciclo completo ($g/ciclo$)
$[CO_{2\text{ciclo}}]$	- Concentração total de CO_2 no ciclo completo ($g/ciclo$)
$u[THC_{\text{ciclo}}]$	- Incerteza de leitura de THC ($g/ciclo$)
$u[NMHC_{\text{ciclo}}]$	- Incerteza de leitura de THC ($g/ciclo$)
$u(NO_{x\text{ciclo}})$	- Incerteza de leitura de NO_x ($g/ciclo$)
$u(CO_{\text{ciclo}})$	- Incerteza de leitura de CO ($g/ciclo$)
$u(CO_{2\text{ciclo}})$	- Incerteza de leitura de CO_2 ($g/ciclo$)

A incerteza máxima da distância registrada pelo equipamento é de $\pm 0,1\%$. Então a incerteza da distância, $u(d)$, em quilômetros (km), é dada por:

$$u(d) = d \times 0,1\% \quad (\text{A.14})$$

A.3 Incerteza Máxima dos Gases de Emissões

A incerteza máxima da concentração das emissões veiculares medidas, em g/km , considera as incertezas acumuladas de leitura do poluente e da distância padrão de teste. É utilizada a metodologia de KLINE e MCCLINTOCK (1953):

$$[THC] = \frac{[THC_{ciclo}]}{d} \quad (A.15)$$

$$u[THC] = \pm \sqrt{\left[\left(\frac{\partial[THC]}{\partial[THC_{ciclo}]} \right) \times u[THC_{ciclo}] \right]^2 + \left[\left(\frac{\partial[THC]}{\partial d} \right) \times u(d) \right]^2} \quad (A.16)$$

$$u[THC] = \pm \sqrt{\left[\left(\frac{1}{d} \right) \times u[THC_{ciclo}] \right]^2 + \left[\left(-\frac{[THC_{ciclo}]}{d^2} \right) \times u(d) \right]^2} \quad (A.17)$$

Onde:

$[THC]$ – Concentração de hidrocarbonetos totais (g/km)

$u(THC)$ – Incerteza de medição das emissões de hidrocarbonetos totais (g/km)

O desvio padrão (s) das medições é dado conforme Eq. (A.2).

Assim, a incerteza-padrão da repetitividade das medições realizadas dos analisadores, considerando o número de graus de liberdade em função do número de medições é $\nu_{Re} = 2$. Como a média de três medições está sendo considerada, a incerteza padrão a ser adotada é a incerteza padrão da média de três medições, determinada por:

$$u_{Re} = \frac{s[THC]}{\sqrt{n}} \quad (A.18)$$

Logo, a incerteza combinada total das emissões pode ser calculada como:

$$u_{CT}[THC] = \pm \sqrt{[u[THC]]^2 + (u_{Re})^2} \quad (A.19)$$

O número de graus de liberdade efetivo é determinado por:

$$\frac{[u_{CT}[THC]]^4}{\nu_{ef}} = \frac{(u_{Re})^4}{\nu_{Re}} \quad (A.20)$$

Portanto, para dois graus de liberdade, o coeficiente *t de “Student”* para a probabilidade 95% é $t = 4,303$ (tabelado).

Para determinação das incertezas máximas das emissões de hidrocarbonetos não metano (NMHC), óxidos de nitrogênio (NO_x), monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO_2) foi empregado, também, a metodologia de KLINE e MCCLINTOCK (1953). Com exceção do CO_2 que é 2,306, o coeficiente *t de “Student”* para a probabilidade 95% é $t = 4,303$, para os diferentes gases de emissões. Os resultados consolidados estão sumarizados nas tabelas do Apêndice B.

APÊNDICE B – RESULTADOS DOS ENSAIOS DE EMISSÕES

Os resultados são apresentados na forma de tabelas com os respectivos tratamentos das incertezas de medições realizadas no Laboratório de Emissões.

B.1 Resultados do Veículo Configuração 1 – Configuração Referência

A TAB. (B.1) mostra os resultados das emissões veiculares com Etanol (AEHC - Álcool Etílico Hidratado Combustível) no ciclo FTP-75, urbano e estrada, conforme norma NBR 6601 (2005). As incertezas de medições realizadas conforme descrito no Apêndice A, utilizando resultados de três ensaios, são determinadas em função das incertezas do processo de medição considerando as fontes de incertezas combinadas para uma ocorrência dos valores medidos correspondente a 95% de confiança. A determinação do fator *t de “Student”* em função do número de graus de liberdade definido pelos resultados das medições. Para $P \rightarrow 95\%$ e $n = 3$, tem-se $t = 4,303$. O coeficiente *t de “Student”* é um valor tabelado e, sua escolha está condicionada ao grau de liberdade associado aos equipamentos utilizados nos ensaios.

TABELA B.1

Resultados e incertezas das emissões em g/km dos ensaios do veículo na configuração referência, realizado com Etanol hidratado.

Parâmetros	Emissões – Combustível Etanol									
	Ciclo Urbano					Ciclo Estrada				
	THC	NMHC	NO _x	CO	CO ₂	THC	NMHC	NO _x	CO	CO ₂
Ensaio 1	0,122	0,107	0,036	0,460	178,80	0,008	0,003	0,030	0,246	138,59
Ensaio 2	0,081	0,070	0,037	0,325	179,84	0,007	0,002	0,048	0,167	140,35
Ensaio 3	0,095	0,083	0,046	0,326	177,30	0,005	0,008	0,049	0,156	138,85
X_m (g/km)	0,099	0,087	0,040	0,370	178,65	0,007	0,004	0,042	0,190	139,26
N	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
S (g/km)	0,0208	0,0188	$\frac{0,005}{5}$	0,077	1,2755	0,0015	0,0032	$\frac{0,010}{7}$	$\frac{0,049}{1}$	0,9460
t Student	4,303	4,303	4,303	4,303	2,306	4,303	4,303	4,303	4,303	2,262
U ± (g/km)	\pm 0,0147	\pm 0,0132	\pm $\frac{0,003}{9}$	\pm $\frac{0,054}{9}$	\pm 1,281	\pm 0,0010	\pm 0,00227	\pm $\frac{0,007}{5}$	\pm $\frac{0,034}{7}$	\pm 0,975
U (%)	14,9	15,3	9,7	14,8	0,7	15,4	56,8	18,0	18,3	0,7

A TAB. (B.2) apresenta os resultados das emissões e as incertezas das medições, utilizando combustível Gasolina 22% AEAC, dos ensaios com o veículo em sua configuração referência com todos seus componentes de produção.

TABELA B.2

Resultados e incertezas das emissões em g/km dos ensaios do veículo na configuração referência, realizado com Gasolina 22% AEAC.

Parâmetros	Emissões – Combustível Gasolina 22% AEAC									
	Ciclo Urbano					Ciclo Estrada				
	THC	NMHC	NO _x	CO	CO ₂	THC	NMHC	NO _x	CO	CO ₂
Ensaio 1	0,023	0,018	0,058	0,236	183,35	0,011	0,006	0,123	0,264	142,58
Ensaio 2	0,020	0,016	0,060	0,236	186,00	0,010	0,087	0,125	0,189	142,54
Ensaio 3	0,023	0,019	0,059	0,273	185,50	0,010	0,005	0,118	0,234	144,26
X_m (g/km)	0,022	0,018	0,059	0,248	184,95	0,010	0,033	0,122	0,229	143,13
N	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
S (g/km)	0,0017	0,0015	0,001 0	0,021 4	1,4029	0,0006	0,0471	0,003 6	0,037 7	0,9832
t Student	4,303	4,303	4,303	4,303	2,365	4,303	4,303	4,303	4,303	2,262
U ± (g/km)	± 0,0012 3	± 0,00108	± 0,000 77	± 0,015 16	± 1,368	± 0,0004 1	± 0,00109	± 0,002 62	± 0,026 72	± 1,007
U (%)	5,6	6,0	1,3	6,1	0,7	4,1	3,3	2,2	11,7	0,7

A TAB. (B.3) apresenta os resultados das emissões e as incertezas das medições, utilizando os combustíveis: Gasolina 22% AEAC e Etanol, dos ensaios com o veículo em sua configuração referência com todos seus componentes normal de produção, considerando os ciclos urbano e estrada combinados. Conforme norma NBR 6601 (2005) considera-se uma circulação do veículo em 55% urbano e 45% estrada.

TABELA B.3

Resultados combinados (55% urbano e 45% estrada) das emissões em g/km dos ensaios do veículo na configuração referência, realizado com Gasolina 22% AEAC e Etanol.

Parâmetros	Emissões combinadas 55% urbano e 45% estrada									
	Combustível Etanol					Combustível Gasolina				
	THC	NMHC	NO _x	CO	CO ₂	THC	NMHC	NO _x	CO	CO ₂
X_m Urbano (g/km)	0,099	0,087	0,040	0,370	178,65	0,022	0,018	0,059	0,248	184,95
X_m Estrada (g/km)	0,007	0,004	0,042	0,190	139,26	0,010	0,033	0,122	0,229	143,13
Combinado (55% + 45%)	0,0143 1	0,00841	0,040 87	0,259 4	158,47 83	0,0142 8	0,02262	0,076 86	0,239 07	163,45 82
U_{combinado} 55%+45% (g/km)	± 0,0022 0	± 0,00418	± 0,004 99	± 0,043 54	± 1,1232 0	± 0,0006 5	± 0,00109	± 0,001 13	± 0,018 82	± 1,1788 7

As TABs. (B.4) e (B.5) mostram os resultados dos consumos de combustíveis, Gasolina 22% AEAC e Etanol, e as incertezas das medições dos ensaios de consumo, no ciclo FTP-75 urbano nas três fases do ciclo e os valores consolidados. Também, no ciclo estrada com o veículo em sua configuração referência com todos seus componentes de produção.

TABELA B.4

Resultados e incertezas dos consumos combustível dos ensaios do veículo na configuração referência, realizado com Etanol hidratado.

Parâmetros	Consumo – Combustível Etanol									
	Ciclo Urbano								Ciclo Estrada	
	Fase 1		Fase 2		Fase 3		Consolidado		l/100k m	km/l
l/100 km	km/l	l/100 km	km/l	l/100k m	km/l	l/100 km	km/l			
Ensaio 1	13,3	7,5	13,3	7,5	11,7	8,6	12,9	7,8	9,9	10,1
Ensaio 2	13,3	7,5	13,3	7,5	11,8	8,5	12,9	7,7	10,1	9,9
Ensaio 3	13,1	7,6	13,2	7,6	11,6	8,6	12,7	7,9	10,0	10,0
X_m (g/km)	13,2	7,5	13,3	7,5	11,7	8,6	12,8	7,8	10,0	10,0
N	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
S (g/km)	0,115	0,058	0,058	0,058	0,100	0,058	0,115	0,100	0,100	0,100
t Student	-	2,365	-	2,365	-	2,262	-	3,182	-	2,571
U ± (g/km)	-	± 0,055	-	± 0,055	-	± 0,059	-	± 0,081	-	± 0,087
U (%)	-	0,7	-	0,7	-	0,7	-	1,0	-	0,9

TABELA B.5

Resultados e incertezas dos consumos combustível dos ensaios do veículo na configuração referência, realizado com Gasolina 22% AEAC.

Parâmetros	Consumo – Combustível Gasolina 22% AEAC									
	Ciclo Urbano								Ciclo Estrada	
	Fase 1		Fase 2		Fase 3		Consolidado		1/100k m	km/l
	l/100 km	km/l	l/100 km	km/l	l/100k m	km/l	l/100 km	km/l	l/100k m	km/l
Ensaio 1	8,6	11,6	8,7	11,4	7,8	12,8	8,5	11,8	6,6	15,2
Ensaio 2	8,75	11,43	8,9	11,24	7,8	12,8	8,6	11,7	6,6	15,2
Ensaio 3	8,6	11,63	8,9	11,2	7,8	12,8	8,6	11,7	6,7	15,0
X_m (g/km)	8,7	11,6	8,8	11,3	7,8	12,8	8,6	11,7	6,6	15,1
N	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
S (g/km)	0,087	0,108	0,115	0,106	0,006	0,006	0,058	0,058	0,058	0,115
t Student	-	2,571	-	2,571	-	2,228	-	2,228	-	2,365
U ± (g/km)	-	± 0,096	-	± 0,094	-	± 0,065	-	± 0,072	-	± 0,112
U (%)	-	0,8	-	0,8	-	0,5	-	0,6	-	0,7

B.2 Resultados do Veículo Configuração 2 – Coluna ZN 2040

A TAB. (B.6) apresenta os resultados das emissões veiculares com Etanol (AEHC - Álcool Etílico Hidratado Combustível) no ciclo FTP-75, urbano e estrada, e as incertezas de medições utilizando resultados de três ensaios, determinadas em função das incertezas do processo de medição considerando as fontes de incertezas combinadas para uma ocorrência dos valores medidos correspondente a 95% de confiança e determinação do fator *t de “Student”* em função do número de graus de liberdade definido pelos resultados das medições. Os resultados são do veículo montado com a coluna de leito fixo de fluxo horizontal empacotada com a zeólita ZN 2040.

TABELA B.6

Resultados e incertezas das emissões em g/km dos ensaios do veículo na configuração 2 – Coluna ZN 2040, realizado com Etanol hidratado

Parâmetros	Emissões – Combustível Etanol									
	Ciclo Urbano					Ciclo Estrada				
	THC	NMHC	NO _x	CO	CO ₂	THC	NMHC	NO _x	CO	CO ₂
Ensaio 1	0,064	0,054	0,047	0,331	172,96	0,006	0,002	0,066	0,162	136,62
Ensaio 2	0,059	0,050	0,046	0,265	176,23	0,006	0,003	0,064	0,128	137,21
Ensaio 3	0,065	0,056	0,056	0,301	177,24	0,006	0,003	0,083	0,102	137,49
Xm (g/km)	0,063	0,053	0,050	0,299	175,48	0,006	0,003	0,071	0,131	137,11
N	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
S (g/km)	0,0032	0,0031	0,005 5	0,033 0	2,2349	0,0000	0,0006	0,010 4	0,030 1	0,4476
t Student	4,303	4,303	4,303	4,303	3,182	2,228	4,303	4,303	4,303	2,228
U ± (g/km)	± 0,0023	± 0,0022	± 0,003 9	± 0,023 4	± 1,816	± 0,0000 4	± 0,0004	± 0,007 4	± 0,021 3	± 0,767
U (%)	3,6	4,1	7,8	7,8	1,0	0,6	13,6	10,4	16,2	0,6

A TAB. (B.7) mostra os resultados das emissões e as incertezas das medições, utilizando combustível Gasolina 22% AEAC, dos ensaios com o veículo montado com a coluna de leito fixo de fluxo horizontal com a zeólita natural ZN 2040, configuração 2.

TABELA B.7

Resultados e incertezas das emissões em g/km dos ensaios do veículo na configuração 2 – Coluna ZN 2040, realizado com Gasolina 22% AEAC.

Parâmetros	Emissões – Combustível Gasolina 22% AEAC									
	Ciclo Urbano					Ciclo Estrada				
	THC	NMHC	NO _x	CO	CO ₂	THC	NMHC	NO _x	CO	CO ₂
Ensaio 1	0,027	0,022	0,076	0,351	188,81	0,009	0,005	0,141	0,183	143,18
Ensaio 2	0,023	0,019	0,064	0,291	186,42	0,010	0,006	0,157	0,187	141,27
Ensaio 3	0,021	0,017	0,073	0,264	188,81	0,010	0,005	0,135	0,262	144,21
X_m (g/km)	0,024	0,019	0,071	0,302	188,02	0,010	0,005	0,144	0,211	142,89
N	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
S (g/km)	0,0031	0,0025	0,006 2	0,044 5	1,3796	0,0006	0,0006	0,011 4	0,044 5	1,4949
t Student	4,303	4,303	4,303	4,303	2,306	4,303	4,303	4,303	4,303	2,776
U ± (g/km)	± 0,0021 6	± 0,00178	± 0,004 43	± 0,031 53	± 1,367	± 0,0004 1	± 0,00041	± 0,008 08	± 0,031 49	± 1,283
U (%)	9,0	9,4	6,2	10,4	0,7	4,1	8,2	5,6	14,9	0,9

A TAB. (B.8) apresenta os resultados das emissões e as incertezas das medições, utilizando Gasolina 22% AEAC e Etanol, dos ensaios com o veículo montado com a coluna de leito fixo de fluxo horizontal com zeólita natural ZN 2040, configuração 2, considerando os ciclos urbano e estrada combinados. Conforme norma NBR 6601 (2005) considera-se uma circulação do veículo em 55% urbano e 45% estrada.

TABELA B.8

Resultados combinados (55% urbano e 45% estrada) das emissões em g/km dos ensaios do veículo na configuração 2 – Coluna ZN 2040, realizado com Gasolina 22% AEAC e Etanol.

Parâmetros	Emissões combinadas 55% urbano e 45% estrada									
	Combustível Etanol					Combustível Gasolina				
	THC	NMHC	NO _x	CO	CO ₂	THC	NMHC	NO _x	CO	CO ₂
X_m Urbano (g/km)	0,063	0,053	0,050	0,299	175,48	0,024	0,019	0,071	0,302	188,02
X_m Estrada (g/km)	0,006	0,003	0,071	0,131	137,11	0,010	0,005	0,144	0,211	142,89
Combinado (55% + 45%)	0,0119 4	0,00623 5	0,057 67	0,189 5	155,85 31	0,0147 2	0,00840 7	0,091 98	0,252 91	164,62 27
U_{combinado} 55%+45% (g/km)	± 0,0000 8	± 0,00074	± 0,004 96	± 0,022 41	± 1,1245 8	± 0,0007 4	± 0,00071	± 0,005 56	± 0,031 51	± 1,3286 9

As TABs. (B.9) e (B.10) mostram os resultados dos consumos de combustíveis, Gasolina 22% AEAC e Etanol, e as incertezas das medições, dos ensaios de consumo no ciclo FTP-75 urbano, nas três fases do ciclo e os valores consolidados. Também, no ciclo estrada com o veículo montado com a coluna de leito fixo de fluxo horizontal empacotada com a zeólita natural ZN 2040, configuração 2.

TABELA B.9

Resultados e incertezas dos consumos combustível dos ensaios do veículo na configuração 2 – Coluna ZN 2040, realizado com Etanol hidratado.

Parâmetros	Consumo – Combustível Etanol									
	Ciclo Urbano								Ciclo Estrada	
	Fase 1		Fase 2		Fase 3		Consolidado			
	l/100 km	km/l	l/100 km	km/l	l/100k m	km/l	l/100 km	km/l	l/100k m	km/l
Ensaio 1	12,9	7,8	12,7	7,9	11,6	8,6	12,4	8,1	9,8	10,2
Ensaio 2	13,3	7,5	12,9	7,7	11,6	8,6	12,6	7,9	9,8	10,2
Ensaio 3	13,1	7,6	13,1	7,6	11,7	8,5	12,7	7,9	9,8	10,2
Xm (g/km)	13,1	7,6	12,9	7,7	11,6	8,6	12,6	8,0	9,8	10,2
N	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
S (g/km)	0,2	0,153	0,200	0,153	0,058	0,058	0,153	0,115	0,003	0,003
t Student	-	3,182	-	3,182	-	2,262	-	3,182	-	2,228
U ± (g/km)	-	± 0,114	-	± 0,114	-	± 0,059	-	± 0,091	-	± 0,052
U (%)	-	1,5	-	1,5	-	0,7	-	1,1	-	0,5

TABELA B.10

Resultados e incertezas dos consumos combustível dos ensaios do veículo na configuração 2 – Coluna ZN 2040, realizado com Gasolina 22% AEAC.

Parâmetros	Consumo – Combustível Gasolina 22% AEAC									
	Ciclo Urbano								Ciclo Estrada	
	Fase 1		Fase 2		Fase 3		Consolidado		1/100k m	km/l
	l/100 km	km/l	l/100 km	km/l	l/100k m	km/l	l/100 km	km/l	1/100k m	km/l
Ensaio 1	8,8	11,4	9,1	11,0	8,0	12,5	8,7	11,5	6,6	15,1
Ensaio 2	8,7	11,4	9,0	11,2	7,9	12,7	8,6	11,6	6,5	15,3
Ensaio 3	8,9	11,2	9,1	11,0	7,9	12,6	8,7	11,5	6,7	15,0
Xm (g/km)	8,8	11,3	9,1	11,1	7,9	12,6	8,7	11,5	6,6	15,1
N	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
S (g/km)	0,100	0,115	0,058	0,115	0,058	0,100	0,058	0,058	0,100	0,153
t Student	-	2,776	-	2,776	-	2,228	-	2,228	-	2,571
U ± (g/km)	-	± 0,090	-	± 0,090	-	± 0,090	-	± 0,070	-	± 0,130
U (%)	-	0,9	-	0,9	-	0,8	-	0,6	-	0,9

B.3 Resultados do Veículo Configuração 3 – Coluna Oxan_X

A TAB. (B.11) apresenta os resultados das emissões veiculares com Etanol (AEHC - Álcool Etílico Hidratado Combustível) no ciclo FTP-75, urbano e estrada, e as incertezas de medições utilizando resultados de três ensaios, determinadas em função das incertezas do processo de medição considerando as fontes de incertezas combinadas para uma ocorrência dos valores medidos correspondente a 95% de confiança e determinação do fator *t de “Student”* em função do número de graus de liberdade definido pelos resultados das medições. Os resultados são do veículo montado com a coluna de leito fixo de fluxo horizontal empacotada com a zeólita sintética Oxan_X.

TABELA B.11

Resultados e incertezas das emissões em g/km dos ensaios do veículo na configuração 3 – Coluna Oxan_X, realizado com Etanol hidratado.

Parâmetros	Emissões – Combustível Etanol									
	Ciclo Urbano					Ciclo Estrada				
	THC	NMHC	NO _x	CO	CO ₂	THC	NMHC	NO _x	CO	CO ₂
Ensaio 1	0,063	0,054	0,046	0,275	178,85	0,007	0,003	0,058	0,177	138,06
Ensaio 2	0,077	0,067	0,041	0,346	176,28	0,006	0,003	0,046	0,200	135,37
Ensaio 3	0,082	0,072	0,048	0,340	176,14	0,005	0,002	0,068	0,107	135,19
Xm (g/km)	0,074	0,06433	0,045	0,320 33	177,09	0,006	0,00267	0,057 33	0,161 33	136,21
N	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
S (g/km)	0,0098	0,0093	0,003 6	0,039	1,524	0,0010	0,0006	0,011	0,048 4	1,605
t Student	4,303	4,303	4,303	4,303	2,447	4,303	4,303	4,303	4,303	2,776
U ± (g/km)	± 0,0069 7	± 0,00658	± 0,002 56	± 0,027 89	± 1,406	± 0,0007 1	± 0,00041	± 0,007 79	± 0,034 26	± 1,330
U (%)	9,4	10,2	5,7	8,7	0,8	11,8	15,3	13,6	21,2	1,0

A TAB. (B.12) mostra os resultados das emissões e as incertezas das medições, utilizando combustível Gasolina 22% AEAC, dos ensaios com o veículo montado com a coluna de leito fixo de fluxo horizontal com a zeólita sintética Oxan_X, configuração 3.

TABELA B.12

Resultados e incertezas das emissões em g/km dos ensaios do veículo na configuração 3 – Coluna Oxan_X, realizado com Gasolina 22% AEAC.

Parâmetros	Emissões – Combustível Gasolina 22% AEAC									
	Ciclo Urbano					Ciclo Estrada				
	THC	NMHC	NO _x	CO	CO ₂	THC	NMHC	NO _x	CO	CO ₂
Ensaio 1	0,027	0,023	0,077	0,214	184,49	0,011	0,008	0,146	0,168	138,15
Ensaio 2	0,020	0,016	0,058	0,236	187,51	0,009	0,006	0,117	0,195	141,77
Ensaio 3	0,021	0,017	0,074	0,197	184,00	0,008	0,004	0,157	0,137	140,50
Xm (g/km)	0,023	0,019	0,070	0,216	185,33	0,009	0,006	0,140	0,167	140,14
N	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
S (g/km)	0,0038	0,0038	0,010 2	0,019 6	1,9055	0,0015	0,0020	0,020 7	0,029 0	1,8346
t Student	4,303	4,303	4,303	4,303	4,303	4,303	4,303	4,303	4,303	4,303
U ± (g/km)	± 0,0026 8	± 0,00268	± 0,007 23	± 0,013 87	± 1,645	± 0,0010 8	± 0,00141	± 0,014 63	± 0,020 54	± 1,481
U (%)	11,8	14,4	10,4	6,4	0,9	11,6	23,6	10,4	12,3	1,1

A TAB. (B.13) apresenta os resultados das emissões e as incertezas das medições, utilizando os combustíveis: Gasolina 22% AEAC e Etanol, dos ensaios com o veículo montado com a coluna de leito fixo de fluxo horizontal com a zeólita sintética Oxan_X, configuração 3, considerando os ciclos urbano e estrada combinados. Conforme norma NBR 6601 (2005) considera-se uma circulação do veículo em 55% urbano e 45% estrada.

TABELA B.13

Resultados combinados (55% urbano e 45% estrada) das emissões em g/km dos ensaios do veículo na configuração 3 – Coluna Oxan_X, realizado com Gasolina 22% AEAC e Etanol.

Parâmetros	Emissões combinadas 55% urbano e 45% estrada									
	Combustível Etanol					Combustível Gasolina				
	THC	NMHC	NO _x	CO	CO ₂	THC	NMHC	NO _x	CO	CO ₂
X_m Urbano (g/km)	0,074	0,06433	0,045	0,320 33	177,09	0,023	0,019	0,070	0,216	185,33
X_m Estrada (g/km)	0,006	0,00267	0,057 33	0,161 33	136,21	0,009	0,006	0,140	0,167	140,14
Combinado (55% + 45%)	0,0121 3	0,00564 7	0,049 82	0,221 91	156,01 87	0,0135 29	0,00962	0,090 323	0,190 80	161,84 49
U_{combinado} 55%+45% (g/km)	± 0,0014 0	± 0,00084	± 0,003 67	± 0,030 44	± 1,3710 8	± 0,0016 1	± 0,00191	± 0,009 36	± 0,016 24	± 1,5673 2

As TABs. (B.14) e (B.15) mostram os resultados dos consumos de combustíveis, Gasolina 22% AEAC e Etanol, e as incertezas das medições, dos ensaios de consumo no ciclo FTP-75 urbano, nas três fases do ciclo e os valores consolidado e, no ciclo estrada com o veículo montado com a coluna de leito fixo de fluxo horizontal empacotada com a zeólita sintética Oxan_X, configuração 3.

TABELA B.14

Resultados e incertezas dos consumos combustível dos ensaios do veículo na configuração 3 – Coluna Oxan_X, realizado com Etanol hidratado.

Parâmetros	Consumo – Combustível Etanol									
	Ciclo Urbano								Ciclo Estrada	
	Fase 1		Fase 2		Fase 3		Consolidado			
l/100 km	km/l	l/100 km	km/l	l/100k m	km/l	l/100 km	km/l	l/100k m	km/l	
Ensaio 1	13,1	7,6	13,2	7,5	11,9	8,4	12,8	7,8	9,9	10,1
Ensaio 2	13,0	7,7	13,0	7,7	11,7	8,5	12,7	7,9	9,7	10,3
Ensaio 3	13,1	7,6	13,0	7,7	11,7	8,6	12,6	7,9	9,7	10,3
Xm (g/km)	13,07	7,63	13,07	7,63	11,77	8,50	12,70	7,87	9,77	10,23
N	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
S (g/km)	0,058	0,058	0,115	0,115	0,115	0,100	0,100	0,058	0,115	0,115
t Student	-	2,365	-	3,182	-	2,776	-	2,306	-	2,776
U ± (g/km)	-	± 0,056	-	± 0,090	-	± 0,082	-	± 0,057	-	± 0,096
U (%)	-	0,7	-	1,2	-	1,0	-	0,7	-	0,9

TABELA B.15

Resultados e incertezas dos consumos combustível dos ensaios do veículo na configuração 3 – Coluna Oxan_X, realizado com Gasolina 22% AEAC.

Parâmetros	Consumo – Combustível Gasolina 22% AEAC									
	Ciclo Urbano								Ciclo Estrada	
	Fase 1		Fase 2		Fase 3		Consolidado			
l/100 km	km/l	l/100 km	km/l	l/100k m	km/l	l/100 km	km/l	l/100k m	km/l	
Ensaio 1	8,5	11,7	8,8	11,3	7,9	12,7	8,5	11,7	6,4	15,7
Ensaio 2	8,6	11,6	9,0	11,1	8,0	12,4	8,7	11,6	6,5	15,3
Ensaio 3	8,4	11,9	8,8	11,3	7,9	12,7	8,5	11,8	6,5	15,4
Xm (g/km)	8,50	11,73	8,87	11,23	7,93	12,60	8,57	11,70	6,47	15,47
N	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
S (g/km)	0,10	0,15	0,12	0,12	0,06	0,17	0,12	0,10	0,06	0,21
t Student	-	3,182	-	2,571	-	2,228	-	2,447	-	3,182
U ± (g/km)	-	± 0,123	-	± 0,099	-	± 0,138	-	± 0,092	-	± 0,166
U (%)	-	1,1	-	0,9	-	1,1	-	0,8	-	1,1

B.4 Resultados Consolidados Agrupados

Todos os resultados em uma única tabela de emissões e outra tabela de consumo

TABELA B.16

Agrupamento dos resultados das emissões em g/km dos ensaios do veículo nas diferentes configurações, realizado Etanol hidratado.

Parâmetros	Emissões – Combustível Etanol 100%									
	Ciclo Urbano					Ciclo Estrada				
	THC	NMHC	NO _x	CO	CO ₂	THC	NMHC	NO _x	CO	CO ₂
Configuração Referência	0,099	0,087	0,040	0,370	178,65	0,007	0,004	0,042	0,190	139,26
ZN 2040	0,063	0,053	0,050	0,299	175,48	0,006	0,003	0,071	0,131	137,11
Oxan_X	0,074	0,06433	0,045	0,320 3	177,09	0,006	0,00267	0,057 33	0,161 3	136,21

TABELA B.17

Agrupamento dos Resultados das Emissões em g/km dos ensaios do veículo nas diferentes configurações, realizado Gasolina 22% AEAC.

Parâmetros	Emissões – Combustível Gasolina 22% AEAC									
	Ciclo Urbano					Ciclo Estrada				
	THC	NMHC	NO _x	CO	CO ₂	THC	NMHC	NO _x	CO	CO ₂
Configuração Referência	0,022	0,018	0,059	0,248	184,95	0,010	0,033	0,122	0,229	143,13
ZN 2040	0,024	0,019	0,071	0,302	188,02	0,010	0,005	0,144	0,211	142,89
Oxan_X	0,023	0,019	0,070	0,216	185,33	0,009	0,006	0,140	0,167	140,14

TABELA B.18

Agrupamento dos resultados combinados (55% urbano e 45% estrada) das emissões em g/km dos ensaios do veículo, realizado com Gasolina 22% AEAC e Etanol.

Parâmetros	Emissões Combinadas 55% urbano e 45% estrada									
	Combustível AEHC					Combustível Gasolina				
	THC	NMHC	NO _x	CO	CO ₂	THC	NMHC	NO _x	CO	CO ₂
Configuração Referência	0,0576	0,04965	0,040 ₉	0,289	160,92	0,0166	0,02475	0,087 ₃	0,239 ₄	166,13
ZN 2040	0,0373	0,0305	0,059 ₄	0,223	158,21	0,0177	0,0127	0,104	0,261	167,71
Oxan_X	0,043	0,0366	0,051	0,249	158,69	0,017	0,0132	0,102	0,194	165,00

TABELA B.19

Agrupamento dos resultados dos consumos combustível dos ensaios do veículo, realizado com Etanol hidratado.

Parâmetros	Consumo – Combustível Etanol						
	Consolidado Urbano		Ciclo Estrada		Combinado 55% urbano e 45% estrada		Consumo energético
	l/100 km	km/l	l/100 km	km/l	l/100 km	km/l	MJ/km
Configuração Referência	12,8	7,8	10,0	10,0	11,36	8,65	2,274
ZN 2040	12,6	8,0	9,8	10,2	11,16	8,85	2,259
Oxan_X	12,70	7,87	9,77	10,23	11,18	8,78	2,247

TABELA B.20

Agrupamento dos resultados dos consumos combustível dos ensaios do veículo, realizado com Gasolina 22% AEAC.

Parâmetros	Consumo – Combustível Gasolina 22% AEAC						
	Consolidado Urbano		Ciclo Estrada		Combinado 55% urbano e 45% estrada		Consumo energético
	l/100 km	km/l	l/100 km	km/l	l/100 km	km/l	MJ/km
Configuração Referência	8,6	11,7	6,6	15,1	7,57	13,02	2,274
ZN 2040	8,7	11,5	6,6	15,1	7,61	12,88	2,259
Oxan_X	8,57	11,70	6,47	15,47	7,47	13,14	2,247

APÊNDICE C - DIMENSIONAMENTO DA COLUNA DE LEITO FIXO

C.1 Fundamentos

A adsorção é um fenômeno físico-químico em que o componente em fase gasosa ou líquida é transferido para a superfície de uma fase sólida. Os componentes que se unem à superfície são chamados adsorbatos, enquanto que a fase sólida, que retém o adsorbato, é chamada adsorvente. Existem basicamente dois tipos de adsorção: a adsorção física e a adsorção química. No entanto, em certas ocasiões os dois tipos podem ocorrer simultaneamente, Valencia (2007). Sendo que, a adsorção física ou adsorção de Van der Waals, é a ligação de um adsorbato com a superfície sólida, pelas forças cujos níveis de energia são próximos daquele de condensação.

C.2 Adsorção em Coluna de Leito Fixo

A adsorção usando um adsorvente granular pode ser realizada em colunas operando em batelada ou em operações de leito fluidizado. Os sistemas mais comuns são leitos fixos podendo empregar fluxo ascendente ou descendente. A FIG. (C.1) representa uma solução gasosa de concentração, C_0 , atravessando continuamente em fluxo descendente um leito poroso com o adsorvente inicialmente isento de adsorbato (soluto). Ao penetrar no leito em fluxo contínuo, o soluto é adsorvido pela fase estacionária da coluna. O gráfico da FIG. (C.1) indica a variação da concentração, C , de saída em cada instante durante a operação, com quantidade m de efluente recolhido até aquele instante.

As primeiras porções de efluente tem concentração de soluto igual a zero. No instante, t_1 , a parte superior do leito já se encontra saturada e o restante está adsorvendo soluto, porém, não há mais adsorvente puro no leito. Assim sendo, a concentração, C_1 , de saída, já não é mais igual à zero. A maior parte da adsorção tem lugar numa camada relativamente pouco espessa de leito, chamada *zona de adsorção* e na qual a concentração da solução decresce desde, C_0 , até um valor próximo de C_1 . À medida que

a solução continua fluindo no leito, a zona de adsorção move-se como uma onda que se propaga com velocidade inferior à velocidade superficial da solução através do leito.

No instante, t_2 , a concentração C_2 de saída ainda é bastante pequena e mais da metade do leito já se encontra saturada. No instante, t_r , a zona de adsorção atinge o fundo do leito e a concentração de saída C_r já tem valor apreciável. Esse instante é caracterizado como **ponto de quebra**. Daí em diante a concentração de saída aumenta rapidamente até que, no instante, t_s , a solução sai com concentração praticamente igual à da entrada. A parte da curva de adsorção entre os instantes, t_r e t_s , constitui a **curva de ruptura**. Se a solução continuar fluindo pelo leito após o instante, t_s , haverá pouca adsorção adicional, uma vez que o leito já se encontra praticamente em equilíbrio com a solução alimentada.

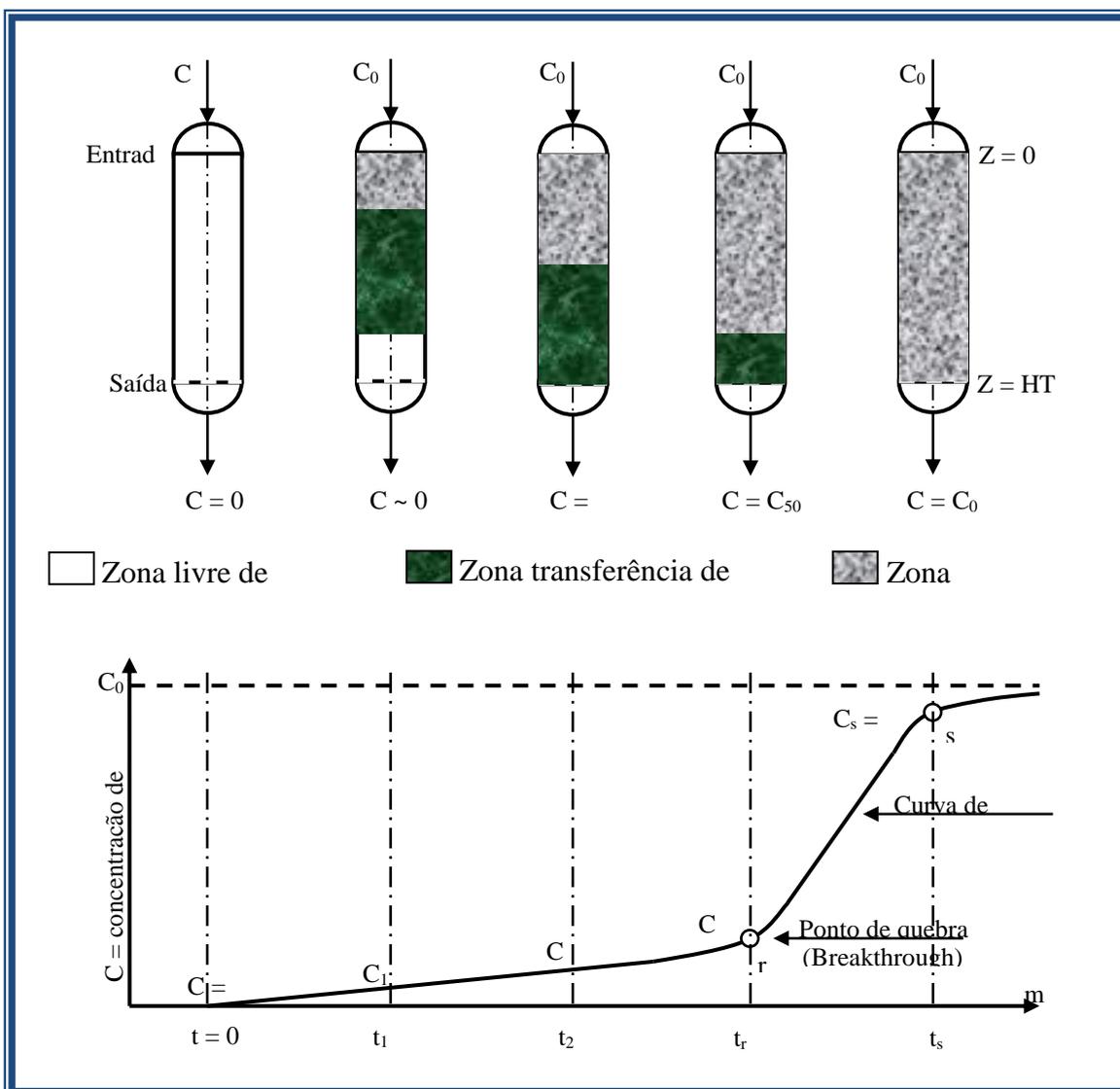


FIGURA C.1 – Esquema da curva de ruptura para um adsorvedor de leito fixo.

As curvas de ruptura representam o intervalo de tempo necessário para a saturação do leito. Através delas pode-se analisar a eficiência de separação (capacidade de adsorção) do adsorvente. Diversos são os fatores que contribuem para determinar a forma da curva de ruptura: a natureza do soluto e do adsorvente, entalpia de adsorção, vazão e concentração da solução alimentada e profundidade/comprimento do leito. O projeto de um adsorvedor de leito fixo requer a determinação prévia da curva de ruptura em condições que se aproximem, na medida do possível, das condições reais de operação.

Os parâmetros que afetam o comportamento da curva de ruptura são:

I) pH inicial da solução

- Se o $\text{pH} \gg \text{pZC}$ – terá maior atração de cátions e a adsorção é mais eficiente (a superfície do adsorvente está mais negativa);
- A curva de ruptura é deslocada para a direita e fica mais “*steep*” (íngreme);
- Aumenta o tempo de ruptura e a capacidade de adsorção.

II) Vazão

- Aumento da vazão diminui o volume tratado e o tempo de “*breakthrough*”;
- Diminui a eficiência da adsorção por que diminui o tempo de contato;
- Diminuição da vazão tem efeito inverso até um certo limite;
- A curva é deslocada para a esquerda e fica menos “*steep*” (íngreme).

III) Concentração inicial

- Aumento de, C_0 , tem o mesmo efeito de se aumentar a vazão.

IV) Altura do leito

- A curva é deslocada para a direita e fica mais “*steep*” (íngreme);
- Aumenta o tempo de ruptura e a capacidade de adsorção;
- Aumenta a distância a ser percorrida e o número de sítios disponíveis.

V) Tamanho de partícula

- Partículas menores são mais eficientes: maior área de contato e menor resistência à difusão;

- Cuidado com aumento excessivo de queda de pressão e problemas de canais preferenciais, entupimento.

Equações fundamentais que descrevem adsorção em uma coluna de leito fixo dependem do mecanismo responsável pelo processo (a transferência de massa a partir do fluido para a superfície da difusão, sólidos e/ou reação sobre a superfície do sólido), estes devem incluir balanços de massa para o soluto adsorvido entre o sólido e o fluido e a taxa do processo, entre outros fatores. O balanço de material para cada componente de interesse (adsorbato) para um volume de controle definido em cada fase, o fluido ou sólido pode ser escrito como:

$$\begin{array}{cccc}
 \textit{Taxa líquida} & \textit{Fluxo massa} & \textit{Fluxo massa} & \textit{Taxa da massa} \\
 \textit{da troca} & & & \\
 \textit{de massa} & = \textit{componente} & - \textit{componente} & \pm \textit{componente na} \\
 \textit{componente} & \textit{entrando} & \textit{saindo} & \textit{Adsorção/dessorção}
 \end{array}$$

C.3 Dimensionamento da Coluna de Leito Fixo de Fluxo Horizontal

O projeto de um sistema de coluna com adsorvente estacionário depende de dados da capacidade do adsorvente frente à molécula problema e das condições de escoamento do fluido no leito fixo. Para obter essas duas informações torna indispensável um ensaio em escala de laboratório por um projeto piloto ou no projeto real. Os melhores modelos de determinação da capacidade de adsorção do adsorvente em leito fixo são as curvas de Breakthrough e as isotermas de Langmuir e Freundlich, descritas nas seções anteriores.

A FIGURA (C.2) mostra esquematicamente, o protótipo da coluna automotora proposta neste trabalho, contendo um adsorvente zeolítico, natural ou sintético, em leito fixo de fluxo horizontal, através do qual escoam uma corrente gasosa dos gases de emissões veiculares, contendo o dióxido de carbono, CO_2 , a ser adsorvido.

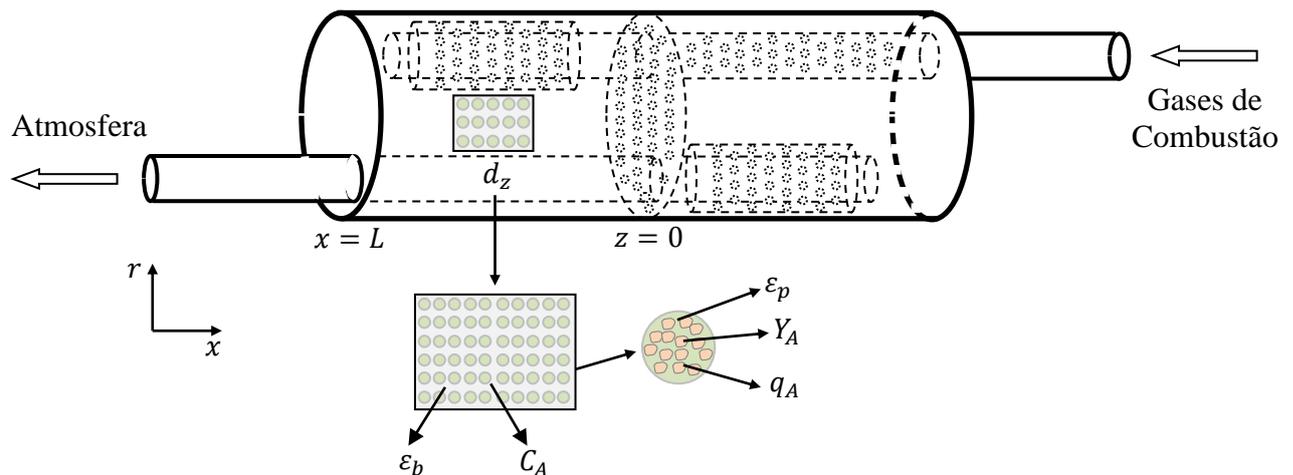


FIGURA C.2 – Esquema da coluna de leito fixo de fluxo horizontal veicular.

A FIGURA (C.2) representa o protótipo da coluna de leito fixo de fluxo horizontal aplicada no abafador de ruído posterior do veículo para fazer a adsorção seletiva de dióxido de carbono dos gases de exaustão veicular.

Para projetar ou prever o desempenho de uma coluna de leito fixo é essencial relacionar a taxa total de transferência de massa a grandezas tais como: as massas de entrada e saída dos fluidos, o coeficiente global de transferência de massa e a área superficial total disponível para a transferência de massa. Duas dessas relações podem ser obtidas, de imediato, com a aplicação de balanços globais de massa nos fluidos gasosos dentro da coluna e a massa retida na coluna.

C.3.1 Dados de Projeto

- Q = vazão da corrente gasosa a ser tratada, em m^3/h
- C_A = concentração inicial do poluente, em mg/l
- $C_{A,f}$ = concentração final do poluente previsto na Lei, em mg/l
- t_0 = tempo de funcionamento da coluna entre duas trocas do adsorvente, em horas
- f = relação altura/diâmetro na coluna = 2
- ρ = massa específica do adsorvente, em kg/m^3

C.3.2 Dados Coletados no Ensaio Piloto

- k = capacidade de adsorção, em kg de poluente/kg de adsorvente gasto (máxima capacidade = 30% do seu peso)
- Ch = carga hidráulica, em $m^3/m^2 \cdot h$

C.3.3 Estimativas

I) Consumo de adsorvente no tempo, t_0 (C_{ads}):

$$C_{ads} = \frac{Qt_0}{k} \left(\frac{C_i - C_f}{10^3} \right) \quad [\text{kg}] \quad (\text{C.1})$$

II) Volume da coluna ocupado pelo adsorvente (V_{ads})

$$V_{ads} = \frac{C_{ads}}{\rho} \quad [\text{m}^3] \quad (\text{C.2})$$

III) Área da seção transversal da coluna (A_s)

$$A_s = \frac{Q}{Ch} \quad [\text{m}^2] \quad (\text{C.3})$$

IV) Diâmetro da coluna (D_{col})

$$D_{col} = 1,1283 \sqrt{A_s} \quad [\text{m}] \quad (\text{C.4})$$

V) Altura da coluna com adsorvente (L_{ads})

$$L_{ads} = 2 \cdot D_{col} \quad [\text{m}] \quad (\text{C.5})$$

VI) Correção do tempo entre duas trocas de adsorvente, t_c :

$$t_c = 2256,6 \left(\frac{Q}{Ch} \right)^{2/3} \frac{\rho k}{Q(C_i - C_f)} \quad [\text{horas}] \quad (\text{C.6})$$

C.3.4 Projeto de Leito Fixo Horizontal

A profundidade, (L), de um equipamento de leito fixo é geralmente escolhida bem pequena para reduzir a perda de carga do gás ao atravessar o leito. Valores entre, 30 *cm* e 100 *cm*, são comuns. A área do leito é determinada pela vazão, e a velocidade superficial do gás é mantida entre, 0,1 *m/s* e 0,5 *m/s*. A temperatura de adsorção não deve ser elevada.

A perda de carga do fluido através do leito pode ser calculada pelas equações de Leva, Carman-Kozeny ou Ergun:

$$\Delta P = 1,75 \frac{Lv^2 \rho_{gas}}{g_c} \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} + 150 \frac{\mu Lv}{g_c d_p^2} \frac{(1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \quad (C.7)$$

ou

$$\Delta P = \left[1,75 + 150 \frac{(1 - \varepsilon)}{Re} \right] \left[\frac{(1 - \varepsilon)Lv^2 \rho_{gas}}{g \varepsilon^3 d_p} \right] \quad (C.8)$$

Sendo,

$$Re \quad - \quad \text{número de Reynolds} = \frac{\rho_{gas} v d_p}{\mu}$$

$$\varepsilon \quad - \quad \text{porosidade do leito} = 1 - \frac{\rho_p}{\rho_{leito}}$$

v - velocidade superficial do gás (*m/s*)

ΔP - perda de carga (*mmAds*)

L - profundidade do leito (*m*)

A porosidade da coluna pode ser calculada como

$$\text{porosidade}_{coluna} = \frac{\rho_{verdadeiro} - \rho_{aparente}}{\rho_{verdadeiro}} \times 100 \quad (C.9)$$

O próximo capítulo será descrito em detalhes o procedimento e a metodologia experimental destacando materiais e métodos empregados para determinação das

isotermas e estudos da transferência de massa na coluna de leito fixo de fluxo horizontal, bem como, os testes de emissões veiculares realizados com o veículo.