

SERGIO DE ARRUDA COSTA MACEDO

**OTIMIZAÇÃO DE UM CONVERSOR CATALÍTICO
PARA AUTOMÓVEIS**

Aprovado

em 2/05/98

Antônio S. S.

Trabalho de formatura apresentado à
Escola Politécnica da Universidade
de São Paulo para obtenção do título
de Graduado em Engenharia.

São Paulo
1998

SERGIO DE ARRUDA COSTA MACEDO

**OTIMIZAÇÃO DE UM CONVERTOR CATALÍTICO
PARA AUTOMÓVEIS**

Trabalho de formatura apresentado à
Escola Politécnica da Universidade
de São Paulo para obtenção do título
de Graduado em Engenharia.

Área de Concentração:
Engenharia Mecânica
Energia e Fluidos

Orientador:
Arlindo Tribess

São Paulo
1998

Ao Chacal e à Terra, que sempre estiveram ao meu lado.

AGRADECIMENTOS

Ao orientador Prof. Dr. Arlindo Tribess pela presteza e confiança.

À Escola Politécnica da Universidade de São Paulo pelo embasamento teórico em todos esses anos.

SUMÁRIO

Lista de tabelas	
Lista de figuras	
Lista de símbolos	
Resumo	
1 ESTUDO DO PROBLEMA	1
2 O CONVERSOR CATALÍTICO	2
2.1 Introdução	2
2.2 Os catalisadores	2
2.3 O monolito	2
2.4 A manta expansiva (isolante)	2
2.5 A carcaça	2
3 DIMENSIONAMENTO DE UM CONVERSOR CATALÍTICO	4
3.1 Objetivos	4
3.2 Geometria	4
3.3 Parâmetros de entrada	5
3.3.1 Combustão	6
3.3.2 Combustíveis	6
3.3.3 Relação Ar-Combustível	7
3.3.4 Excesso de ar	7
3.3.5 Vazão mássica	7
3.3.6 Propriedades físicas	10
3.4 Queda de pressão	12
3.5 Distribuição de temperatura	14
3.5.1 Regime transiente	15
3.5.2 Regime permanente	16
3.6 Conversão catalítica	19
3.6.1 Introdução	19
3.6.2 Catalisadores	20
3.6.3 Reações químicas	21
3.6.4 Temperatura adiabática de chama	22
3.6.5 Elevação de temperatura	23
3.6.6 Eficiência de conversão	23
3.6.7 Envenenamento do conversor catalítico	25
4 ETAPA DE TESTES	27
4.1 Introdução	27
4.2 Geometria	27
4.3 Materiais	27
4.4 Produtos de combustão	28
4.4.1 Reação de combustão	28
4.4.2 Combustíveis	29

4.4.3 Condições de entrada	29
4.4.4 Propriedades físicas.....	29
4.4.5 Combustão incompleta.....	30
4.4.6 Emissão evaporativa.....	33
4.5 Queda de pressão.....	34
4.5.1 Perda de carga local	34
4.5.2 Queda de rendimento do motor.....	35
4.6 Temperatura dos gases	35
4.7 Conversão catalítica	36
4.7.1 Catalisadores	36
4.7.2 Eficiência de conversão.....	37
4.8 Testes realizados	39
4.8.1 Valores de referência.....	39
4.8.2 Primeira etapa.....	40
4.8.2.1 Testes	40
4.8.2.2 Conclusões	43
4.8.3 Segunda etapa.....	44
4.8.3.1 Testes	44
4.8.3.2 Conclusões	49
5 OTIMIZAÇÃO DE UM CONVERTOR CATALÍTICO	50
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 : Produção mundial de metais preciosos (1975).....	21
Tabela 2 : Custo dos metais preciosos para os E.E.U.U.	21
Tabela 3 : Dimensões típicas do monolito	27
Tabela 4 : Calor específico à pressão constante em função da temperatura	29
Tabela 5 : Viscosidade dinâmica em função da temperatura	30
Tabela 6 : Condutividade térmica em função da temperatura.....	30
Tabela 7 : Emissões veiculares	31
Tabela 8 : Emissões em função do regime de marcha	32
Tabela 9 : Aproximação das emissões em motores a gasolina	33
Tabela 10 : Aproximação das emissões em motores a álcool etílico hidratado	33
Tabela 11 : Relação entre as emissões em motores a diesel e a gasolina.	33
Tabela 12 : Coeficiente k_c de contração gradual em função da razão de áreas e de θ	34
Tabela 13 : Elevação da temperatura dos gases de combustão para veículos movidos a gasolina.....	36
Tabela 14 : Elevação da temperatura dos gases de combustão para veículos movidos a álcool etílico	36
Tabela 15 : Elevação da temperatura dos gases de combustão para veículos movidos a diesel.....	36
Tabela 16 : Características principais dos conversores catalíticos analisados	37
Tabela 17 : Matriz de eficiência de conversão em função da temperatura	38
Tabela 18 : Eficiência de conversão em função de λ	38
Tabela 19 : Testes alterando-se os combustíveis	41
Tabela 20 : Testes alterando-se a geometria do conversor catalítico	41
Tabela 21 : Testes alterando-se os materiais.....	42
Tabela 22 : Testes alterando-se os parâmetros do motor	42
Tabela 23 : Testes alterando-se os demais parâmetros	42
Tabela 24 : Testes para uma área de incidência de 100 cm ²	43
Tabela 25 : Teste de conversores para veículos movidos a gasolina	44
Tabela 26 : Teste de conversores para veículos movidos a álcool etílico hidratado.....	45
Tabela 27 : Teste de conversores para veículo movidos a diesel.....	45
Tabela 28 : Teste de conversores para veículos movidos a gasohol	45
Tabela 29 : Teste de conversores para veículos movidos a gasolina	46
Tabela 30 : Teste de conversores para veículos movidos a álcool etílico hidratado.....	46
Tabela 31 : Teste de conversores para veículos movidos a diesel	47
Tabela 32 : Teste de conversores para veículos movidos a gasohol	47
Tabela 33 : Temperatura de operação do conversor catalítico	48
Tabela 34 : Faixa de operação do conversor catalítico	48
Tabela 35 : Avaliação dos conversores catalíticos testados.....	50
Tabela 36 : Testes alterando-se o diâmetro do monolito	51
Tabela 37 : Testes alterando-se o diâmetro do monolito	51
Tabela 38 : Testes variando-se a geometria do monolito.....	52
Tabela 39 : Parâmetros otimizados do conversor catalítico.....	53

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 : Regulamentação de emissões no Brasil - PROCONVE (1992)	1
Figura 2 : Representação esquemática de um conversor catalítico	3
Figura 3 : Corte transversal ampliado de uma célula.....	4
Figura 4 : Diagrama esquemático para Volume de Controle	12
Figura 5 : Simulação de uma partida a frio de um automóvel	15
Figura 6 : Fluxo de calor de uma seção transversal do conversor catalítico	16
Figura 7 : Isóbaras para a adsorção do hidrogênio em níquel.....	20
Figura 8 : Conversão de NO em função da temperatura.....	24
Figura 9 : Conversão de HC e CO em função da temperatura.....	24
Figura 10 : Conversão de NO em função da conversão de CO.....	25
Figura 11 : Característica de capacidade do conversor catalítico de função tripla	25
Figura 12 : Relação Ar-Combustível e concentração de poluentes	32
Figura 13 : Coeficiente k_G de alargamento gradual em função da razão de áreas e de θ	34
Figura 14 : Queda de pressão em função da espessura da camada catalítica e do comprimento do monolito, para uma área de incidência de 100 cm^2	43
Figura 15 : Queda de rendimento volumétrico do motor em função do diâmetro do monolito	52

LISTA DE SÍMBOLOS

A	-	área da seção
AC	-	relação Ar-Combustível
D	-	diâmetro do monolito
D_e	-	diâmetro do duto do escapamento
GSA	-	área superficial por unidade de comprimento por polegada quadrada
H	-	entalpia
$INPM$	-	porcentagem de álcool em peso
L	-	comprimento do monolito
M	-	peso molecular
N	-	número de rotações do motor por unidade de tempo
N_{dl}	-	número de divisões dL
Nu	-	número de Nusselt
OFA	-	área livre por unidade de comprimento por polegada quadrada
${}_1\dot{Q}_2$	-	calor recebido entre 1 e 2 por unidade de tempo
R	-	resistência térmica
\bar{R}	-	constante universal dos gases
Re	-	número de Reynolds
T	-	temperatura
T_{ad}	-	temperatura adiabática de chama
T_{amb}	-	temperatura ambiente
T_g	-	temperatura dos gases de combustão
V	-	velocidade média
V_{cil}	-	volume de cada cilindro
${}_1\dot{W}_2$	-	potência gerado entre 1 e 2
c	-	número de cilindradas
c_p	-	calor específico à pressão constante
d_h	-	diâmetro hidráulico
e_a	-	espessura do isolante
e_b	-	espessura da carcaça
f	-	coeficiente de atrito
g	-	gravidade local
h	-	entalpia específica, coeficiente de convecção
h_t	-	perda de carga total
h_r	-	coeficiente de transferência radiativa
k	-	excesso de ar, condutividade térmica
k_c	-	coeficiente de perda de carga devido à contração gradual
k_G	-	coeficiente de perda de carga devido ao alargamento gradual
l	-	largura da célula
m	-	número de átomos de carbono, massa
\dot{m}	-	vazão mássica

n	-	número de células por polegada quadrada, número de átomos de hidrogênio, número de moles
p	-	número de moléculas de OH, pressão absoluta
q	-	taxa de transferência de calor na seção
r	-	raio, número de moléculas de água
t	-	espessura da parede do monolito
u	-	energia interna específica
w	-	umidade absoluta
x_{ic}	-	comprimento a partir do qual o escoamento será totalmente desenvolvido
y	-	fração molar
z	-	número de cilindros, altura relativa
dh	-	diferencial de entalpia específica
dL	-	diferencial de comprimento do monolito
dT	-	diferencial de temperatura
dx	-	diferencial de comprimento
α	-	coeficiente cinético de energia
ε	-	rugosidade, emissividade da carcaça
γ	-	peso específico
η_v	-	rendimento volumétrico do motor
λ	-	índice estequiométrico
μ	-	viscosidade dinâmica
ν	-	viscosidade cinemática
ρ	-	massa específica da mistura admitida
σ	-	constante de Stefan-Boltzmann
v	-	volume específico
ΔAC_i	-	variação da relação Ar-Combustível em relação à teórica
$\bar{\Delta} AC_i$	-	variação média da relação Ar - Combustível em relação à teórica
ΔH	-	perda de carga total
ΔH_g	-	perda de carga devido ao alargamento gradual
ΔH_c	-	perda de carga devido à contração gradual
ΔH_f	-	perda de carga devido ao atrito viscoso
ΔT	-	variação de temperatura
Δp	-	diferença de pressão
$\Delta \eta_v$	-	queda de rendimento volumétrico do motor
$\Delta(\Delta \eta_v)$	-	variação da queda de rendimento volumétrico do motor
θ_c	-	ângulo de contração
θ_g	-	ângulo de alargamento
$(\bar{h}_f^\circ)_{25^\circ C, 1 atm}$	-	entalpia de formação
$(\Delta \bar{h}^\circ)_{25^\circ C, 1 atm \rightarrow T, P}$	-	diferença entre a entalpia a qualquer estado e a entalpia de formação

RESUMO

A necessidade de diminuir-se a emissão de poluentes gerada pela queima de combustíveis em motores de automóveis fez com que o PROCONVE regulamentasse essas emissões. O conversor catalítico mostrou-se a solução com os melhores resultados até agora. Fez-se, então, um estudo detalhado de um conversor catalítico para automóveis.

O estudo teórico consistiu em definir os parâmetros necessários para a construção de um conversor catalítico, o cálculo da temperatura da parede do conversor, o cálculo da queda de rendimento do motor devido à inclusão do conversor, a determinação das emissões de poluentes e a determinação da eficiência de conversão. Estudaram-se nove tipos diferentes de conversores catalíticos, para os quais já se possuía a eficiência de conversão em função da temperatura de operação.

Definiram-se, a partir desse estudo, os parâmetros que influenciam significativamente a temperatura da parede do conversor catalítico e a queda de rendimento volumétrico do motor para escolher-se o conversor catalítico mais eficiente. Determinaram-se a faixa de temperatura e de relação Ar-Combustível em que o conversor catalítico deve operar. Por último, otimizou-se o conversor catalítico mais eficiente com relação ao material e à geometria.

Verificou-se que a temperatura da parede do conversor catalítico não sofre alteração significativa variando-se os parâmetros do conversor e que a queda de rendimento do motor varia com a alteração da geometria do conversor catalítico e da vazão dos gases de combustão. Verificou-se, ainda, a necessidade de um sistema eletrônico de injeção de combustível para conseguirem-se os níveis de emissões exigidos pelo PROCONVE – Fase III.

1 ESTUDO DO PROBLEMA

A queima de combustíveis fósseis produz CO_2 , N_2 , O_2 e vapor d'água; gases estes comuns ao meio ambiente. Na combustão incompleta, porém, são formados ainda CO , HC , NO_x e SO_x . Estes últimos, além de poluentes, podem causar problemas nos sistemas respiratório e nervoso de homens e animais, prejudicar o desenvolvimento de plantas e seu acúmulo na atmosfera vem a contribuir para os efeitos globais de degradação do meio ambiente. A adição de álcool na gasolina ou mesmo a utilização deste como combustível tende a diminuir a emissão de poluentes, mas provoca, por sua vez, a emissão de aldeídos.

Segundo a NEWTECHNOS CATALISADORES AUTOMOTIVOS LTDA. (1992), os automóveis somam 500 milhões em todo o mundo. Para PARKER (1983), eles são responsáveis por mais de 50% da emissão total do CO , cerca de 50% do HC e 20% do NO_x , e pequenas parcelas de SO_x , pois o enxofre é normalmente diminuído no processo de refinamento do petróleo.

A necessidade de um controle das emissões tem sido verificada há algum tempo, mas foram as regulamentações que forçaram o desenvolvimento de tecnologia para isso. Nos anos 70 iniciou-se o desenvolvimento em países como os Estados Unidos, Japão e Alemanha. No Brasil, o responsável pela legislação é o PROCONVE (Programa de Controle de Poluição de Ar por Veículos Automotores), criado pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente, que regulamentou os níveis de emissão de poluentes por veículo e o prazo em que essa regulamentação entra em vigor.

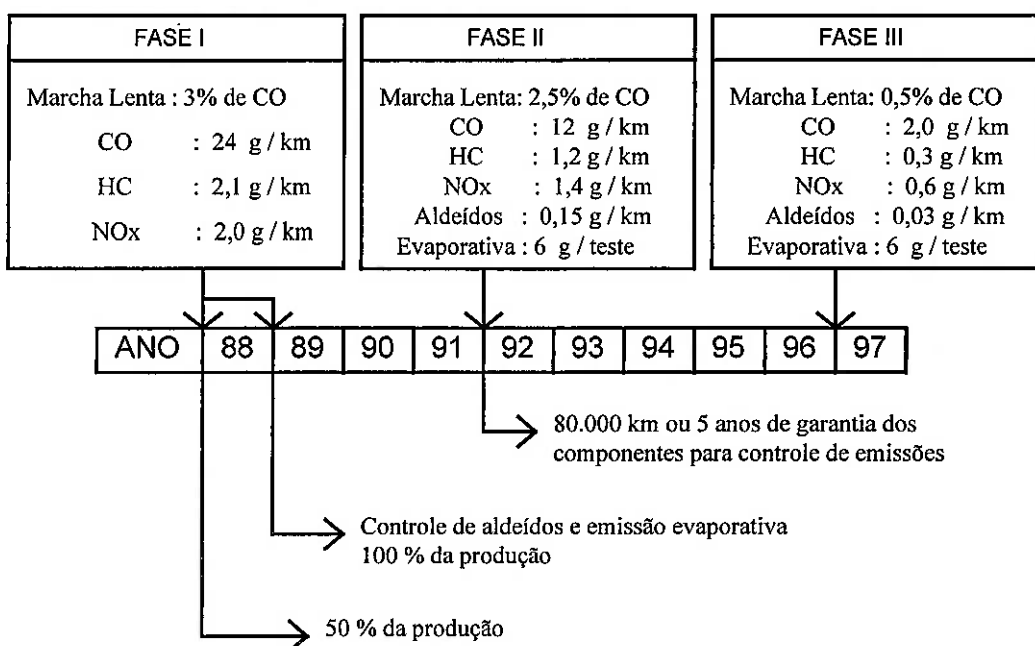


Figura 1 : Regulamentação de emissões no Brasil - PROCONVE (1992)

2 O CONVERSOR CATALÍTICO

2.1 Introdução

Entre as soluções estudadas tecnicamente pelas indústrias automobilísticas para reduzir a emissão de poluentes, a que tem demonstrado melhores resultados em termos de funcionalidade, confiabilidade a longo prazo e custo é o conversor catalítico. Trata-se de um reator metálico, cujo objetivo é acelerar a reação química que converte os gases poluentes em CO_2 , N_2 e vapor d'água. Sua estrutura pode ser dividida em: catalisadores, monolito, manta expansiva e carcaça. Uma representação esquemática do conversor é apresentada na Figura 2.

2.2 Os catalisadores

São os responsáveis pela conversão dos gases poluentes em gases comuns ao meio ambiente, pois são capazes de tornar essas reações bem mais rápidas do que seriam espontaneamente. Os tipos de catalisadores utilizados estão relacionados aos combustíveis queimados. A eficiência da conversão, por sua vez, está diretamente relacionada à quantidade de catalisadores utilizados e à temperatura em que ela se realiza.

É um processo de adsorção, em que os gases de combustão têm um contato superficial com os catalisadores, e durante esse período a conversão é efetuada. Pode-se perceber a necessidade de uma extensa superfície de contato, na qual os catalisadores são impregnados. Esta superfície vem a ser o monolito.

2.3 O monolito

É um suporte cerâmico ou metálico, cuja geometria se assemelha a de uma colméia. Assim, quanto maior o número de células e menor a espessura das paredes, maior será sua área superficial. O dimensionamento do monolito deve considerar sua resistência térmica e mecânica, bem como não prejudicar o rendimento do motor em razão da queda de pressão (perda de carga).

2.4 A manta expansiva (isolante)

Sua função é controlar a temperatura do monolito e protegê-lo de choques mecânicos, bem como dar liberdade para a expansão térmica.

2.5 A carcaça

É a superfície que envolve o conversor e troca calor com o meio ambiente. Deve ser resistente a choques térmicos e mecânicos.

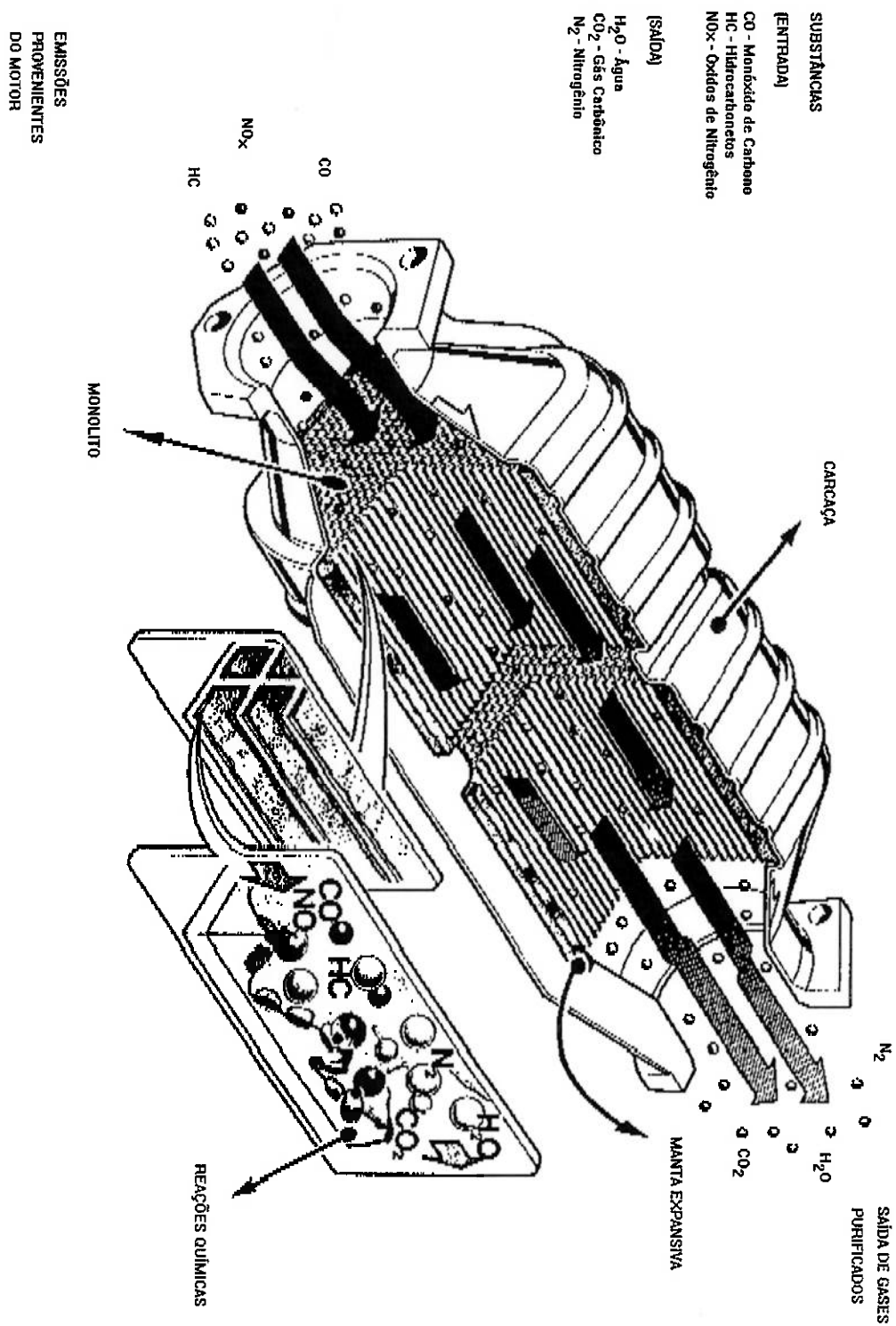


Figura 2 : Representação esquemática de um conversor catalítico

3 DIMENSIONAMENTO DE UM CONVERSOR CATALÍTICO

3.1 Objetivos

O dimensionamento tem como objetivo determinar a geometria necessária para que os gases poluentes deixem o conversor em concentrações permitidas pela legislação. Ao mesmo tempo, deve-se avaliar a queda de rendimento do motor, devido à inclusão do conversor, e o custo de fabricação.

Foram testados conversores catalíticos disponíveis no mercado, variando-se os parâmetros de interesse, de modo que fossem adquiridos dados suficientes para a seguir serem otimizados.

3.2 Geometria

Na Figura 3 é mostrado um corte transversal de uma célula ampliada do monolito, utilizado para determinar alguns parâmetros:

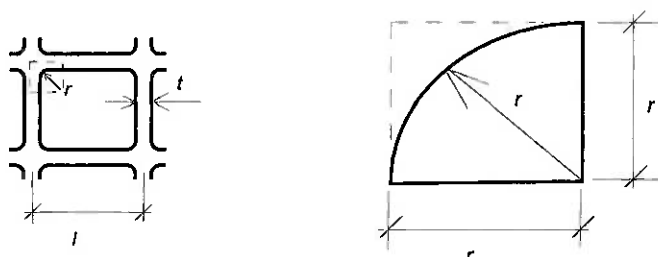


Figura 3 : Corte transversal ampliado de uma célula

- Número de células por polegada quadrada (n);
- Espessura da parede (t);
- Largura da célula (l):

Para n células em uma área de 1 pol^2 , tem-se um quadrado com \sqrt{n} células por lado. Assim, a largura l será:

$$\begin{array}{l} \sqrt{n} \text{ células} - \text{ pol} \\ \text{célula} - l \end{array} \qquad l = \frac{1 - \text{pol}}{\sqrt{n}}$$

- Raio de arredondamento (r):

Foi utilizado um raio de arredondamento vinte vezes menor que a largura da célula : $r = \frac{l}{20}$

- Área superficial por unidade de comprimento por polegada quadrada (GSA):

$$\begin{aligned} GSA &= n \cdot [4 \cdot (l - t) - 4 \cdot 2r + 4 \cdot \frac{\pi}{2} \cdot r] = \\ &= \frac{1}{l^2} [4(l - t) - r(8 - 2\pi)] \end{aligned}$$

- Área livre por unidade de comprimento por polegada quadrada (OFA):

$$\begin{aligned} OFA &= n \cdot [l^2 - 4 \cdot \frac{t}{2} \cdot l + 4 \cdot (\frac{t}{2})^2 - 4 \cdot (r^2 - \frac{\pi r^2}{4})] = \\ &= \frac{1}{l^2} [l^2 (1 - 2\frac{t}{l} + \frac{t^2}{l^2}) - r^2 (4 - \pi)] = \\ &= (1 - \frac{t}{l})^2 - (\frac{r}{l})^2 (4 - \pi) \end{aligned}$$

- Diâmetro Hidráulico (d_h):

$$\begin{aligned} d_h &= 4 \cdot \frac{\text{Área livre}}{\text{Perímetro "molhado"}} = \\ &= 4 \frac{OFA}{GSA} \end{aligned}$$

- Diâmetro do duto do escapamento (D_1);
- Diâmetro do monolito (D);
- Comprimento do monolito (L);
- Espessura do isolante (e_A);
- Espessura da carcaça (e_B);
- Ângulo de alargamento (θ_G);
- Ângulo de contração (θ_c);

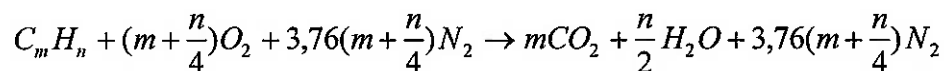
3.3 Parâmetros de entrada

As características dos gases de entrada do conversor catalítico são dependentes do processo de combustão, influenciado pelas condições do ar admitido, pelo combustível utilizado e pelas características do motor.

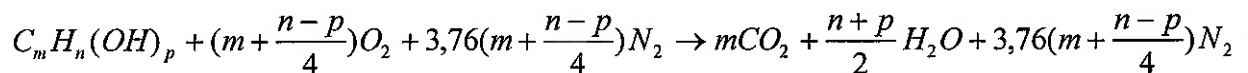
3.3.1 Combustão

Combustão é uma reação química que envolve a oxidação dos constituintes do combustível que são capazes de serem oxidados. Durante o processo de combustão, a massa de cada elemento permanece a mesma. Assim, admitindo que o oxigênio utilizado na combustão provém do ar atmosférico seco (composto por 21% de oxigênio e 79% de nitrogênio), e que ocorre combustão completa, tem-se do balanço de massa:

- para combustível hidrocarbonado:



- para combustível álcool:



onde m : número de átomos de carbono;
 n : número de átomos de hidrogênio;
 p : número de moléculas de OH;

3.3.2 Combustíveis

Em motores de automóveis brasileiros, os combustíveis utilizados são: gasolina, álcool etílico hidratado, gasolina com adição de álcool etílico anidro (gasohol) e diesel. Embora a gasolina seja constituída fundamentalmente por uma mistura de cerca de 40 hidrocarbonetos diferentes, com a presença de muitos outros em quantidades mínimas, neste texto será considerada o usual, ou seja, $C_8 H_{18}$. Do mesmo modo, o álcool etílico anidro é dado por $C_2 H_5 OH$ e o diesel, $C_{12} H_{26}$.

Seja, para o álcool etílico hidratado, a porcentagem do álcool em peso dada por INPM, à temperatura de 15°C, considerando a massa específica a 20°C, e a fórmula química dada por $C_2 H_5 OH r H_2 O$, basta calcular o número de moléculas de água, r :

$$INPM = \frac{2(12) + 5(1) + 1(16) + 1(1)}{2(12) + 5(1) + 1(16) + 1(1) + 2r(1) + r(16)} = \frac{47}{47 + 18r}$$

$$\therefore r = \frac{47(1 - INPM)}{18INPM} = \frac{2,55(1 - INPM)}{INPM}$$

3.3.3 Relação Ar-Combustível

É comumente expressa como a relação entre a massa do ar seco e a massa do combustível. Para combustível hidratado, basta somar ao peso do combustível o peso em água. Sejam os pesos moleculares dos elementos intervenientes - ar atmosférico (28,97), carbono (12), hidrogênio (1), oxigênio (16) -, a relação Ar-Combustível (AC) é dada por:

- para combustível hidrocarbonado:

$$AC = \frac{28,97(4,76)(m + \frac{n}{4})}{12m + n}$$

- para combustível álcool:

$$AC = \frac{28,97(4,76)(m + \frac{n-p}{4})}{12m + n + 17p}$$

3.3.4 Excesso de ar

A quantidade mínima de ar que fornece o oxigênio suficiente para a combustão completa do carbono, hidrogênio e quaisquer outros elementos do combustível que possam oxidar, é chamada de “ar teórico”. Quando se consegue combustão completa com o ar teórico, os produtos resultantes não contêm oxigênio. Na prática, para tentar-se conseguir a combustão completa, uma quantidade de ar superior à quantidade de ar teórico é necessária. Esse excesso de ar, que será definido por k em valores percentuais, muitas vezes é insuficiente para eliminar toda e qualquer combustão incompleta.

O excesso de ar aparece como um fator $(1+k)$ multiplicando a quantidade de moles do oxigênio e do nitrogênio nos produtos de combustão, alterando, conseqüentemente, a relação ar-combustível.

É comumente utilizado o índice estequiométrico (λ), que é a relação entre o AC e o AC -teórico. Imediatamente conclui-se a igualdade $\lambda = 1 + k$.

3.3.5 Vazão mássica

A vazão mássica para um motor 4 tempos de ignição por faísca (Otto) pode ser determinada pela relação dada por GARCIA; BRUNETTI (1992):

$$\dot{m} = \frac{\rho_{adm} V_{cil} z N}{2} \eta_v$$

onde ρ_{adm} : massa específica da mistura admitida;
 V_{cil} : volume de cada cilindro;
 z : número de cilindros;
 N : número de rotações do motor por unidade de tempo;
 η_v : rendimento volumétrico do motor;

e $V_{cil}z = c$, onde c : número de cilindradas;

Da equação dos gases perfeitos: $\rho_{adm} = \frac{p_{adm} M_{adm}}{\bar{R} T_{adm}}$

onde p_{adm} : pressão absoluta da mistura admitida;
 M_{adm} : peso molecular da mistura admitida;
 T_{adm} : temperatura da mistura admitida;
 \bar{R} : constante universal dos gases;

Mas, usando-se a lei de Dalton:

$$p_{adm} = p_{ar} + p_{comb} + p_{H_2O}$$

onde p_{ar} : pressão parcial do ar seco;
 p_{comb} : pressão parcial do combustível;
 p_{H_2O} : pressão parcial do vapor de água (umidade do ar);

Como cada constituinte comporta-se aproximadamente como gás perfeito, sendo n o número de moles, pode-se escrever:

$$n_{adm} = n_{ar} + n_{comb} + n_{H_2O}$$

Substituindo $n = \frac{m}{M}$ e seja umidade absoluta dada por $w = \frac{m_{H_2O}}{m_{ar}}$, tem-se:

$$n_{adm} = \frac{m_{adm}}{M_{adm}} = \frac{m_{ar}}{M_{ar}} + \frac{m_{comb}}{M_{comb}} + \frac{m_{H_2O}}{M_{H_2O}} = \left(\frac{1}{M_{ar}} + \frac{1}{M_{comb} AC} + \frac{1}{M_{H_2O}} w \right) m_{ar}$$

Mas, $m_{adm} = m_{ar} + m_{comb} + m_{H_2O} = \left(1 + \frac{1}{AC} + w \right) m_{ar}$

Assim, o peso molecular da mistura admitida pode ser encontrado:

$$M_{adm} = \frac{m_{adm}}{n_{adm}} = \frac{\left(1 + \frac{1}{AC} + w \right) m_{ar}}{\left(\frac{1}{M_{ar}} + \frac{1}{M_{comb} AC} + \frac{1}{M_{H_2O}} w \right) m_{ar}} = \frac{1 + \frac{1}{AC} + w}{\frac{1}{M_{ar}} + \frac{1}{M_{comb} AC} + \frac{1}{M_{H_2O}} w}$$

Imediatamente, tem-se a massa específica da mistura admitida:

$$\rho_{adm} = \frac{p_{adm} \left(1 + \frac{1}{AC} + w\right)}{\bar{R}T_{adm} \left(\frac{1}{M_{ar}} + \frac{1}{M_{comb} AC} + \frac{1}{M_{H_2O}} w\right)}$$

Substituindo, tem-se finalmente a vazão mássica:

$$\dot{m} = \frac{p_{adm} cN\eta_v \left(1 + \frac{1}{AC} + w\right)}{2\bar{R}T_{adm} \left(\frac{1}{M_{ar}} + \frac{1}{M_{comb} AC} + \frac{1}{M_{H_2O}} w\right)}$$

A vazão mássica para um motor 4 tempos de ignição espontânea (diesel) pode ser determinada pela mesma relação dada por GARCIA; BRUNETTI (1992):

$$\dot{m} = \frac{\rho_{mist} V_{cil} zN}{2} \eta_v$$

onde ρ_{mist} : massa específica da mistura admitida mais o combustível injetado;

Mas,
$$\rho_{mist} = \frac{m_{adm} + m_{comb}}{V_{cil}}$$

Como
$$m_{adm} = m_{ar} + m_{H_2O}$$

tem-se:
$$\rho_{mist} = \frac{m_{ar}}{V_{cil}} \left(1 + w + \frac{1}{AC}\right) = \rho_{ar} \left(1 + \frac{1}{AC} + w\right)$$

Da equação dos gases perfeitos:
$$\rho_{ar} = \frac{p_{ar} M_{ar}}{\bar{R}T_{ar}}$$

Mas, usando-se a lei de Dalton:
$$p_{adm} = p_{ar} + p_{H_2O}$$

Como cada constituinte comporta-se como gás perfeito, tem-se:

$$\frac{p_{ar}}{p_{adm}} = \frac{n_{ar}}{n_{ar} + n_{H_2O}} = \frac{\frac{m_{ar}}{M_{ar}}}{\frac{m_{ar}}{M_{ar}} + \frac{m_{H_2O}}{M_{H_2O}}} = \frac{1}{1 + \frac{M_{ar}}{M_{H_2O}} w}$$

Assim, a pressão parcial do ar pode ser encontrada:

$$p_{ar} = \frac{p_{adm}}{1 + \frac{M_{ar}}{M_{H_2O}} w}$$

A seguir, tem-se a massa específica do ar:

$$\rho_{ar} = \frac{p_{adm}}{\bar{R}T_{ar} \left(\frac{1}{M_{ar}} + \frac{1}{M_{H_2O}} w \right)}$$

Para então obter-se a massa específica da mistura:

$$\rho_{mist} = \frac{p_{adm} \left(1 + \frac{1}{AC} + w \right)}{\bar{R}T_{ar} \left(\frac{1}{M_{ar}} + \frac{1}{M_{H_2O}} w \right)}$$

E, fazendo $V_{cil} z = c$ e $T_{ar} = T_{adm}$, tem-se finalmente a vazão mássica:

$$\dot{m} = \frac{p_{adm} c N \eta_v \left(1 + \frac{1}{AC} + w \right)}{2 \bar{R} T_{adm} \left(\frac{1}{M_{ar}} + \frac{1}{M_{H_2O}} w \right)}$$

3.3.6 Propriedades físicas

As propriedades físicas dos gases são dependentes do combustível utilizado, bem como da temperatura em que operam. São elas:

- Massa específica (ρ);
- Calor específico à pressão constante (c_p);
- Viscosidade dinâmica (μ);
- Viscosidade cinemática (ν);
- Condutividade térmica (k);

A massa específica para uma mistura de N gases perfeitos é dada por:

$$\rho = \frac{pM}{RT}$$

$$\text{com } M = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^N m_i = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^N n_i M_i = \sum_{i=1}^N y_i M_i$$

onde y_i : fração molar do componente i na mistura;

$$\text{Assim, } \rho = \frac{p}{RT} \sum_{i=1}^N y_i M_i$$

O calor específico à pressão constante para uma mistura de N gases perfeitos é dado por REID et al. (1987):

$$c_p = \sum_{i=1}^N y_i (c_p)_i$$

onde o calor específico à pressão constante de cada componente i na mistura pode ser obtido em VAN WYLEN; SONNTAG (1976) - *Tabela A.9*;

A viscosidade dinâmica para uma mistura de N gases perfeitos à baixa pressão é dada pelo Método de Wilke (REID et al., 1987), com erro inferior a 2%:

$$\mu = \frac{\sum_{i=1}^N y_i \mu_i}{\sum_{j=1}^N y_j \phi_{ij}}$$

$$\text{com } \phi_{ij} = \frac{[1 + (\frac{\mu_i}{\mu_j})^{\frac{1}{2}} (\frac{M_j}{M_i})^{\frac{1}{4}}]^2}{[8(1 + \frac{M_i}{M_j})]^{\frac{1}{2}}} \quad \text{e} \quad \phi_{ji} = \frac{\mu_j}{\mu_i} \frac{M_i}{M_j} \phi_{ij}$$

ou, pela aproximação de Hering e Zipperer (REID et al., 1987):

$$\phi_{ij} = (\frac{M_i}{M_j})^{\frac{1}{2}} = \phi_{ji}^{-1}$$

onde a viscosidade dinâmica de cada componente i na mistura pode ser obtida em HOLMAN (1983) - *Tabela A.6*;

A viscosidade cinemática é definida como: $\nu = \frac{\mu}{\rho}$

A condutividade térmica para uma mistura de N gases perfeitos à baixa pressão é dada pela Equação de Wassiljewa (REID et al., 1987), com erro inferior a 4%:

$$k = \frac{\sum_{i=1}^N y_i k_i}{\sum_{j=1}^N y_j A_{ij}}, \quad \text{com } A_{ij} = \phi_{ij}$$

onde a condutividade térmica de cada componente i na mistura pode ser obtida em HOLMAN (1983) - Tabela A.6;

3.4 Queda de pressão

Aplicando a Primeira Lei da Termodinâmica para Volume de Controle em regime permanente ao redor do fluido que está escoando (VAN WYLEN; SONNTAG, 1976), representado na Figura 4, tem-se:

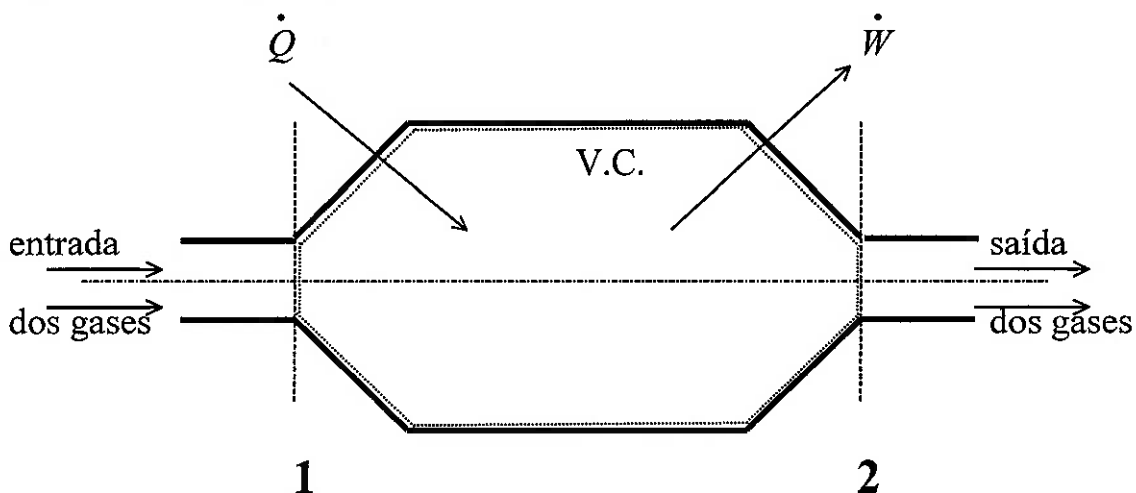


Figura 4 : Diagrama esquemático para Volume de Controle

$${}_1\dot{Q}_2 + \dot{m}_1 \left(h_1 + \frac{\alpha_1 V_1^2}{2} + gz_1 \right) = {}_1\dot{W}_2 + \dot{m}_2 \left(h_2 + \frac{\alpha_2 V_2^2}{2} + gz_2 \right)$$

onde

- ${}_1\dot{Q}_2$: calor recebido entre 1 e 2 por unidade de tempo;
- ${}_1\dot{W}_2$: potência gerada entre 1 e 2;
- \dot{m} : vazão mássica;
- h : entalpia específica;
- α : coeficiente cinético de energia;
- V : velocidade média;
- g : gravidade local;
- z : altura relativa;

Como $\dot{m}_1 = \dot{m}_2 = \dot{m}$ e $\dot{W}_2 = 0$, a equação se reduz a:

$$\dot{Q}_2 = \dot{m} \left[h_2 - h_1 + \frac{\alpha_2 V_2^2 - \alpha_1 V_1^2}{2} + g(z_2 - z_1) \right]$$

Admitindo as hipóteses :

- escoamento unidimensional "incompressível", admitindo número de Mach inferior a 0,3 (FOX; MCDONALD, 1988), ou diferenças de pressão inferiores a 70 cm de Hg, com pequenas variações de temperatura (SILVA, 1958);
- variações de energia potencial e cinética desprezíveis;
- gás perfeito;

Sabendo-se que $h = u + vp$, onde u : energia interna específica;

v : volume específico;

p : pressão absoluta;

e com as hipóteses acima, tem-se:

$$(u_2 - u_1) - \frac{\dot{Q}_2}{\dot{m}} = v(p_1 - p_2)$$

Mas, de FOX; MCDONALD (1988), tem-se:

$$h_t = (u_2 - u_1) - \frac{\dot{Q}_2}{\dot{m}}, \text{ onde } h_t : \text{perda de carga total.}$$

Assim, $h_t = v(p_1 - p_2)$

Mas $v = \frac{1}{\rho}$, onde ρ é a massa específica, e $\gamma = \rho g$, o peso específico;

utilizando a forma usual $g\Delta H = h_t$, tem-se :

$$p_1 - p_2 = \gamma\Delta H$$

A velocidade média do fluido na seção pode ser calculada pela relação:

$$V = \frac{\dot{m}}{\rho A}, \text{ onde } A : \text{área da seção;}$$

A perda de carga entre as seções 1 e 2 pode ser local ou distribuída:

- local, devido ao alargamento (ΔH_C) e à contração gradual da seção (ΔH_C);
- distribuída, devido ao atrito viscoso (ΔH_f).

Assim, $\Delta H = \Delta H_G + \Delta H_C + \Delta H_f$

Mas, $\Delta H_G = k_G \frac{(V_1 - V)^2}{2g}$

$$\Delta H_C = k_C \frac{(V_2 - V)^2}{2g}$$

$$\Delta H_f = \frac{fL}{d_h} \frac{V^2}{2g}$$

onde: $k_G, k_C = f(A/A_1, \theta)$

$$f = f(\varepsilon/d_h, Re_{d_h})$$

com ε/d_h : rugosidade relativa

e $Re_{d_h} = \frac{Vd_h}{\nu}$: número de Reynolds, onde ν : viscosidade cinemática.

Para dutos de seção circular, um escoamento pode ser considerado laminar se $Re \leq 2300$ e turbulento se $Re > 2300$. Devido ao diâmetro hidráulico do monolito ser muito pequeno, o escoamento terá número de Reynolds muito baixo, o que corresponderá a um escoamento laminar. Resta verificar a partir de que instante o escoamento será totalmente desenvolvido.

Em FOX; MCDONALD (1988), tem-se que o escoamento laminar será totalmente desenvolvido a partir de um comprimento x_{LC} , onde:

$$x_{LC} = 0,06 Re_{d_h} d_h$$

Nesta região, o coeficiente de atrito f é dado por:

$$f_{laminar} = \frac{64}{Re_{d_h}}$$

3.5 Distribuição de temperatura

A distribuição de temperatura será considerada constante no sentido radial do monolito, no qual as diferenças de temperatura são muito pequenas, e decrescente no sentido longitudinal. Sobre o valor médio será obtida a eficiência de conversão. Esse gradiente de temperatura no sentido radial do monolito apenas seria relevante se o objetivo deste trabalho fosse a seleção de materiais, ao se considerar a fadiga térmica. Desta maneira, é uma aproximação bastante segura.

Durante o período de aquecimento do motor, nota-se um processo em regime transiente, no qual a eficiência do conversor catalítico aumenta junto ao aumento de

temperatura. Após esse período, pode-se considerar um processo em regime permanente. Deve-se considerar, no entanto, que em condições urbanas o veículo sofre constantes acelerações e desacelerações, altas velocidades e marcha lenta, de modo que se tornou necessário padronizar a simulação da dirigibilidade urbana, e sobre ela se determinar o nível de emissões permitido por lei.

3.5.1 Regime transiente

O processo em regime transiente tem sua importância se for considerado o uso intermitente do automóvel, que acarreta aquecimento e resfriamento várias vezes ao dia. Considerando o elevado número de veículos em uma grande cidade, esse período em que o conversor catalítico opera em baixa eficiência é significativo. Daí a necessidade de se criar um parâmetro conhecido como o tempo de “light-off”, que é o tempo necessário para a eficiência do conversor catalítico superar os 50%. Todos os demais cálculos, no entanto, admitirão regime permanente.

Como exemplo, a Figura 5 de KOLLMAN et al. (1994) mostra em: (a) uma típica curva de aquecimento de um motor à gasolina, em condições normais de uso. Nota-se que em (b) o tempo de “light-off” referente à conversão de HC tem seu valor em torno de 70 s.

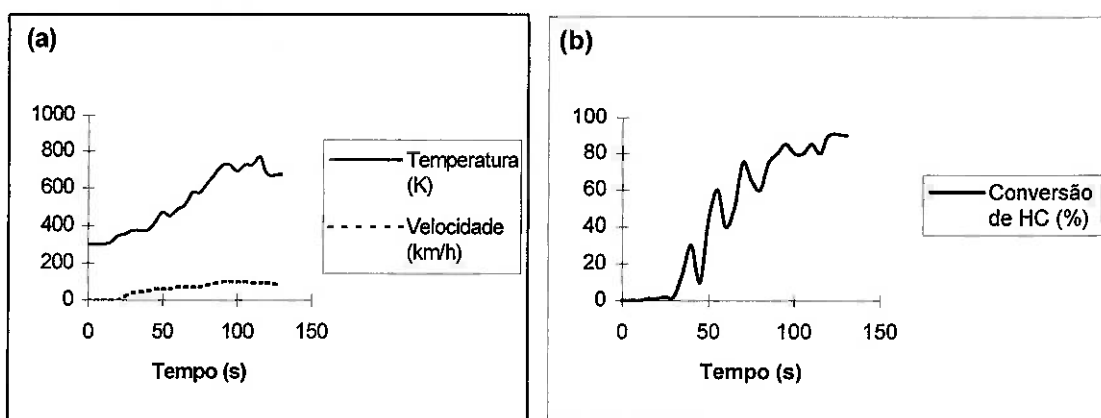


Figura 5 : Simulação de uma partida a frio de um automóvel (KOLLMAN et al., 1994)

- (a) Temperatura dos gases de combustão (K), Velocidade do automóvel (km/h) X Tempo (s);**
(b) Conversão de HC (%) X Tempo (s).

A diminuição desse tempo de “light-off” independe da geometria do conversor catalítico, podendo ser conseguida através da: injeção de ar e colocação de um sistema de aquecimento dos gases de combustão logo antes do conversor, do atraso da ignição, ou do aumento da rotação do motor, por exemplo.

3.5.2 Regime permanente

Admitindo-se as seguintes hipóteses:

- propriedades constantes;
- gás perfeito;
- variações de energia cinética e de energia potencial desprezíveis;
- coeficiente de convecção uniforme na superfície externa;
- calor trocado no alargamento e na contração desprezíveis;
- temperatura na vizinhança igual à temperatura ao longe;

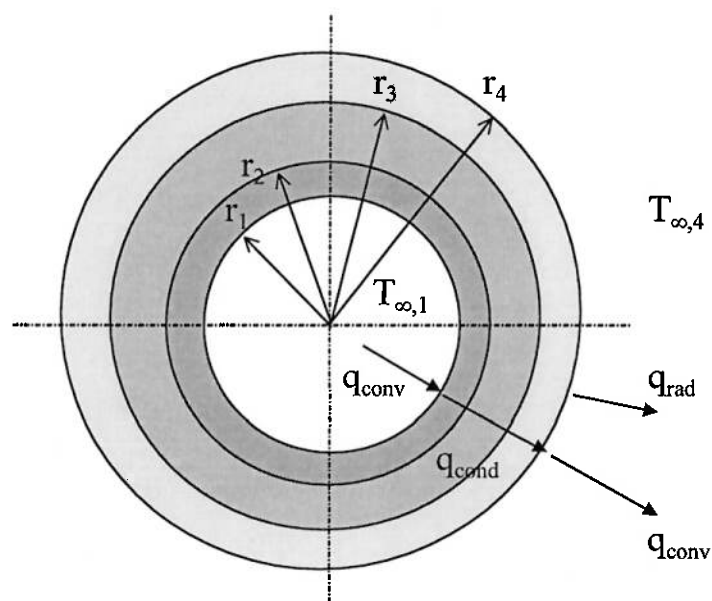


Figura 6 : Fluxo de calor de uma seção transversal do conversor catalítico

Para uma dada seção x , representada na Figura 6, a taxa de transferência de calor será (HOLMAN, 1983) :

$$q_r(x) = \frac{T_{\infty,1} - T_{\infty,4}}{R_{total}(x)}$$

onde $R_{total}(x)$: resistência térmica total na seção;

$$\text{Mas } R_{total}(x) = R_{conv,1}(x) + R_{cond,1} + R_{cond,2} + R_{cond,3} + \frac{R_{conv,4} * R_{rad,4}(x)}{R_{conv,4} + R_{rad,4}(x)}$$

Assim,

$$R_{total}(x)]^{-1} = \frac{1}{\frac{1}{h_1(x)2\pi r_1} + \frac{1}{2\pi k_m} \ln \frac{r_2}{r_1} + \frac{1}{2\pi k_A} \ln \frac{r_3}{r_2} + \frac{1}{2\pi k_B} \ln \frac{r_4}{r_3} + \frac{1}{2\pi r_4} \left(\frac{1}{h_4 + h_r(x)} \right)}$$

onde k_m : condutividade térmica do monolito;
 k_A : condutividade térmica do isolante;
 k_B : condutividade térmica da carcaça;
 $h_1(x)$: coeficiente de convecção interno;
 h_4 : coeficiente de convecção externo;
 $h_r(x)$: coeficiente de transferência radiativa;

$$\begin{aligned} \text{Como } r_1 &= \frac{D}{2} \\ r_2 &= \frac{D}{2} + t \\ r_3 &= \frac{D}{2} + t + e_A \\ r_4 &= \frac{D}{2} + t + e_A + e_B \end{aligned}$$

Então,

$$q_r(x) = \frac{2\pi(T_{\infty,1} - T_{\infty,4})}{\frac{2}{h_1(x)D} + \frac{1}{k_m} \ln \frac{D+2t}{D} + \frac{1}{k_A} \ln \frac{D+2(t+e_A)}{D} + \frac{1}{k_B} \ln \frac{D+2(t+e_A+e_B)}{D+2e_A} + \frac{2}{D+2(t+e_A+e_B)} \left(\frac{1}{h_4 + h_r(x)} \right)}$$

$$\text{Mas, } h_1(x) = Nu_{d_h}(x) \frac{k_f(x)}{d_h}$$

onde $Nu_{d_h}(x)$: número de Nusselt;
 $k_f(x)$: condutividade térmica do fluido na temperatura de filme.

Utilizando a correlação de *Shah & London (1978)* em *HOLMAN (1983)*, válida para escoamento laminar totalmente desenvolvido, com fluxo radial de calor uniforme na direção do escoamento e temperatura de parede uniforme nas seções transversais do escoamento, tem-se para duto de seção quadrada:

$$Nu_{d_h} = 3,61$$

O coeficiente de radiação é dado pela relação:

$$h_r(x) = \varepsilon\sigma[T_{p,4}(x) + T_{\infty,4}][T_{p,4}^2(x) + T_{\infty,4}^2]$$

onde ε : emissividade da carcaça;
 σ : constante de Stefan-Boltzmann;

Para calcular a taxa de transferência de calor total, basta integrar q_r :

$$q_{total} = \int_0^L q_r(x) dx$$

Por outro lado, voltando à Primeira Lei da Termodinâmica, admitindo variação de energia cinética e potencial desprezível, sem geração de potência entre 1 e 2, tem-se:

$${}_1\dot{Q}_2 = \dot{m}(h_2 - h_1)$$

Mas, para gás perfeito:

$$dh = c_p dT \quad \text{ou} \quad h_2 - h_1 = c_p(T_{\infty,1,e} - T_{\infty,1,s})$$

Substituindo, ${}_1\dot{Q}_2 = \dot{m}c_p(T_{\infty,1,e} - T_{\infty,1,s})$

Fazendo ${}_1\dot{Q}_2 = q_{total}$ tem-se $q_{total} = \dot{m}c_p(T_{\infty,1,e} - T_{\infty,1,s})$

Como a temperatura varia entre 1 e 2, o que implica em variação das propriedades do fluido e da distribuição radial de temperatura, a consequência imediata é a variação da resistência térmica total e da taxa de transferência de calor. Uma das soluções para obter-se um resultado mais preciso é dividir o comprimento L em N partes iguais de comprimento dL ; este será tão pequeno quanto for necessário para que a variação da temperatura do fluido seja baixa.

Assim,

$$q_r(0)dL = \dot{m}c_p(T_{\infty,1,e}^{(0)} - T_{\infty,1,s}^{(0)})$$

Basta igualar $T_{\infty,1,e}^{(1)} = T_{\infty,1,s}^{(0)}$ e repetir o procedimento acima N vezes. A taxa de transferência de calor total pode então ser calculada :

$$q_{total} = \sum_{i=0}^{N-1} q_r(i)dL$$

Sabendo-se que

$$q_{conv,1} = \frac{T_{\infty,1} - T_{p,1}}{R_{conv,1}}$$

$$q_{cond,1} = \frac{T_{p,1} - T_{p,2}}{R_{cond,1}}$$

$$q_{cond,2} = \frac{T_{p,2} - T_{p,3}}{R_{cond,2}}$$

$$q_{cond,3} = \frac{T_{p,3} - T_{p,4}}{R_{cond,3}}$$

$$q_{conv,4} = \frac{T_{p,4} - T_{\infty,4}}{R_{conv,4}}$$

$$q_{rad,4} = \frac{T_{p,4} - T_{\infty,4}}{R_{rad,4}}$$

e

$$q_{conv,1} = q_{cond,1} = q_{cond,2} = q_{cond,3} = q_{conv,4} + q_{rad,4} = q_{total}$$

pode-se encontrar toda a distribuição de temperatura para qualquer seção, ou mesmo utilizar um valor médio a partir do q_{total} .

3.6 Conversão catalítica

3.6.1 Introdução

A presença de catalisadores em uma reação química tem como única característica aumentar a velocidade para atingir-se o equilíbrio químico. As reações levadas a efeito em presença de tais substâncias são chamadas reações catalíticas.

Para que isso seja válido, é necessário que a concentração do catalisador seja mínima, caso contrário a concentração do complexo ativado pode alterar a composição do equilíbrio. Se o sistema for deixado nas mesmas condições por um tempo suficiente, e se houver condições cinéticas favoráveis, então, pouco a pouco, atingir-se-á o equilíbrio químico independente do catalisador.

A velocidade de reação, porém, é função da concentração do catalisador. Segundo CIOLA(1981), a experiência demonstrou que geralmente a velocidade é proporcional à concentração e, em alguns casos, ao quadrado da concentração.

Uma das mais importantes características dos catalisadores é a seletividade. Significa que uma dada reação química somente pode ser acelerada com um tipo específico de catalisador.

A reação catalítica ocorre durante o contato dos reagentes com os catalisadores. Esse contato é chamado de adsorção. A adsorção pode ser física ou química. A física é

causada por forças de interação molecular, que são os fenômenos de condensação ou atração por forças de Van der Waals. A química é decorrente de ligações químicas entre o adsorvente e o adsorbato. Experimentalmente, é possível determinar qual dos dois tipos de adsorção ocorre. Porém, em alguns casos, a distinção é tão pouco definida que são necessários diversos critérios para decidir-se inequivocamente qual o fenômeno que se passa sobre a superfície. Entre eles, citam-se o calor de adsorção, a velocidade de adsorção e a distribuição de temperatura.

Para que se atinja uma conversão catalítica eficiente, é necessário que o volume adsorvido pela superfície seja o mais próximo possível do volume de gases total, e o período de exposição seja maior que a cinética de reação.

Como a adsorção é exotérmica, à pressão constante deve decrescer com o aumento de temperatura. Em muitos sistemas isto ocorre, mas em outros obtêm-se resultados mais complexos. Um comportamento muito freqüente é o aparecimento de um mínimo e um máximo, como pode ser visto na Figura 7.

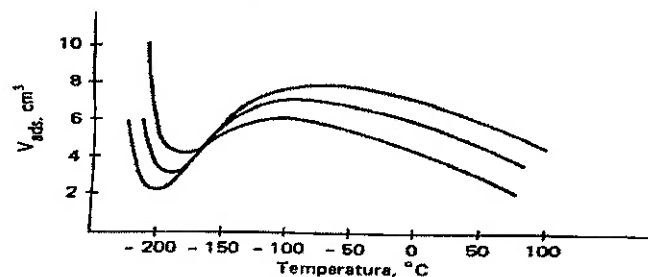


Figura 7 : Isóbaras para a adsorção do hidrogênio em níquel (CIOLA, 1981)

3.6.2 Catalisadores

As reações catalíticas que basicamente devem ocorrer em um conversor catalítico são: as oxidações do CO, dos HC e, em motores que funcionam com adição de álcool etílico, dos aldeídos, e a redução dos NO_x . Ao mesmo tempo, porém, ocorrem reações indesejáveis, como a formação de NH_3 na redução do NO e, em motores a diesel, a oxidação do SO_2 em SO_3 . Assim, o primeiro critério para a escolha dos catalisadores baseia-se na seletividade.

As substâncias de maior sucesso tanto em oxidação como em redução são os metais preciosos: prata (Ag), ouro (Au), rutênio (Ru), ródio (Rh), paládio (Pd), ósmio (Os), irídio (Ir) e platina (Pt). Pt e Pd oxidam completamente o CO, todos os HC exceto o metano (CH_4) e, parcialmente, os compostos oxigenados orgânicos, como os aldeídos e álcoois; em relação à redução do NO em N_2 , produz NH_3 em quantidades indesejáveis. O Ru seguido do Rh possuem uma seletividade a N_2 bastante superior, tornando-os candidatos a serem usados em conjunto com a Pt e Pd. O Ru, porém, forma óxidos

voláteis muito tóxicos, como RuO_3 e RuO_4 ; algumas tentativas de prevenir-se sua volatilização não obtiveram resultados satisfatórios.

O alto custo e a necessidade de um fornecimento a nível doméstico dos metais preciosos têm estimulado esforços no desenvolvimento de conversores que se utilizem de metais não-preciosos. Esses metais podem ser listados como: cobre (Cu), cromo (Cr), níquel (Ni), manganês (Mn), cobalto (Co), vanádio (V), ferro (Fe), titânio (Ti), zircônio (Zr) e lantânio (La). São utilizados em ligas ou misturados, no estado puro ou em óxidos, mas, para ONO (1978), os elementos Ni e Cu são considerados os mais favoráveis. O Cu possui forte atividade redutora e o Ni apresenta alta capacidade de decomposição do NH_3 em alta temperatura. MURAKI et al. (1986) mostraram que a utilização de Pt e La é tão eficiente quanto os catalisadores usuais, exceto em misturas pobres, quando se tornam incapazes de reduzir o NO_x .

Em ONO (1978), observa-se pela Tabela 1 que a produção mundial de metais preciosos tem sido concentrada nas regiões da África do Sul e na antiga URSS, sendo que na produção do Canadá é produto secundário da refinação de níquel. Pelas proporções de produções, a importância maior reside na necessidade de diminuir-se ao máximo o uso de Rh, pois em larga escala pode tornar-se escasso.

Tabela 1 : Produção mundial de metais preciosos (1975) – (ONO, 1978)

Metais	África do Sul	Antiga URSS	Canadá	Outros	Total (ton)
Pt	54,0	26,6	5,0	1,4	87,0
Pd	20,5	47,6	5,7	0,6	74,4
Rh	3,8	3,9	0,4	0,1	8,2

O custo desses metais preciosos no mercado dos E.E.U.U., segundo CHURCH et al. (1989), são apresentados na Tabela 2:

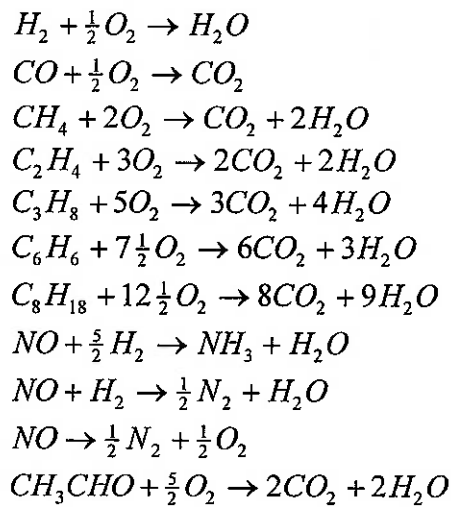
Tabela 2 : Custo dos metais preciosos para os E.E.U.U. (CHURCH et al., 1989)

	Pt (US\$/troy oz)	Pd (US\$/troy oz)	Rh (US\$/troy oz)
Início dos anos 70	150	40	600
Fim dos anos 80	600	140	1300

* 1 troy oz = 28,349 g

3.6.3 Reações químicas

Segundo WEI (1975), as reações de oxidação termodinamicamente favoráveis do H_2 , CO, HC e NO_x , entre 250°C e 850°C, temperatura em que o conversor catalítico deve operar, são:



ONO (1978) afirmou que a reação de decomposição $NO \rightarrow \frac{1}{2}N_2 + \frac{1}{2}O_2$ seria viável do ponto de vista de equilíbrio químico, mas a velocidade de reação é extremamente lenta, não encontrando um catalisador que possa aumentá-la. A reação que forma NH_3 é indesejável, tendo sido utilizados vários métodos para a redução de sua concentração, tais como manter a relação Ar-Combustível mais próxima à estequiométrica, utilizar catalisadores com alta seletividade a N_2 , já citado no item 3.6.2, manter a temperatura mais alta para reação, na qual a formação de NH_3 é menos favorável.

3.6.4 Temperatura adiabática de chama

Em uma reação química que ocorre adiabaticamente, sem envolver trabalho ou variações de energia cinética ou potencial, a temperatura atingida pelos produtos é chamada de temperatura adiabática de chama. É a maior temperatura que pode ser atingida, podendo ser encontrada aplicando-se a Primeira Lei da Termodinâmica que, com as hipóteses acima, fica reduzida a:

$$H_R = H_P$$

que também pode ser escrita na forma:

$$\sum_R n_e [(\bar{h}_f^\circ)_{25^\circ C, 1atm} + (\Delta\bar{h})_{25^\circ C, 1atm \rightarrow T_g, P}] = \sum_P n_e [(\bar{h}_f^\circ)_{25^\circ C, 1atm} + (\Delta\bar{h})_{25^\circ C, 1atm \rightarrow T_{ad}, P}]$$

onde R e P : reagentes e produtos;
 $(\bar{h}_f^\circ)_{25^\circ C, 1atm}$: entalpia de formação;
 $(\Delta\bar{h})_{25^\circ C, 1atm \rightarrow T, P}$: diferença entre a entalpia a qualquer estado e a entalpia de formação;
 T_g : temperatura dos gases de combustão;
 T_{ad} : temperatura adiabática de chama;

3.6.5 Elevação de temperatura

A temperatura máxima que os produtos das reações químicas descritas no item 3.7.3 podem atingir é a temperatura adiabática de chama. Como a velocidade das reações é alta, devido à presença dos catalisadores, e a área de troca é baixa, pois os reagentes correspondem a cerca de 1 % dos gases de combustão, pode-se admitir que as reações químicas ocorram adiabaticamente.

Aplicando a Primeira Lei da Termodinâmica para Volume de Controle ao redor dos produtos, admitindo gás perfeito, trabalho nulo, variações de energia cinética e potencial desprezíveis, tem-se, como mostrado no item 3.6.2:

$$Q_p = \dot{m}_p (c_p)_p (T_{\infty,1} - T_{ad})$$

Analogamente, para Volume de Controle ao redor dos gases de combustão, considerando que a troca de calor ocorra unicamente com os produtos das reações químicas, para conhecer a máxima elevação de temperatura, tem-se:

$$Q_g = \dot{m}_g (c_p)_g (T_{\infty,1} - T_g)$$

Fazendo $Q_p = -Q_g$ tem-se $\dot{m}_p (c_p)_p (T_{\infty,1} - T_{ad}) = \dot{m}_g (c_p)_g (T_g - T_{\infty,1})$ a máxima temperatura final dos gases de combustão pode ser encontrada:

$$T_{\infty,1} = \frac{\dot{m}_p (c_p)_p T_{ad} + \dot{m}_g (c_p)_g T_g}{\dot{m}_p (c_p)_p + \dot{m}_g (c_p)_g}$$

A máxima elevação de temperatura, portanto, será:

$$\Delta T_g = T_{\infty,1} - T_g$$

3.6.6 Eficiência de conversão

A eficiência de um conversor catalítico é específica para cada tipo de reação que se deseja acelerar, podendo variar de acordo com o tipo e a quantidade de catalisador utilizado, onde esse catalisador está impregnado, como a superfície de impregnação é disposta, qual a velocidade dos gases de reação e, finalmente, qual a temperatura de operação.

Um conversor catalítico é normalmente composto de um ou dois metais preciosos, sendo representados por Pt/Rh, no caso de ser à base de platina e ródio. A proporção entre eles é indicada, por exemplo, como sendo 5:1, ou seja, para cada parte de Rh tem-se cinco partes de Pt. A quantidade desses catalisadores é expressa em massa por volume de conversor catalítico, normalmente em g/m³, g/l ou g/ft³. São impregnados em substâncias estáveis e quimicamente inativas, compondo então a camada catalítica, o

“washcoat”, - cuja quantidade é expressa em peso percentual (wt.%) - no caso de conversor catalítico monolítico. A superfície dessa camada catalítica por sua vez é impregnada, ou seja, a geometria do monolito, possibilitará maior ou menor adsorção dos gases, fator determinante para a eficiência de conversão. A velocidade dos gases está relacionada à adsorção, como também à cinética da reação desejada. Por fim, a temperatura em que a catálise ocorre é o parâmetro variável em uma curva de representação de eficiência de conversão.

O comportamento das curvas de eficiência de conversão pode ser visualizado no exemplo contido nas Figuras 8 e 9. Pode-se perceber o grau de seletividade dos metais preciosos mais representativos às reações desejadas. E, bem como no item 3.6.1, observa-se que o catalisador torna-se ativo após uma determinada temperatura, para então praticamente estabilizar-se.

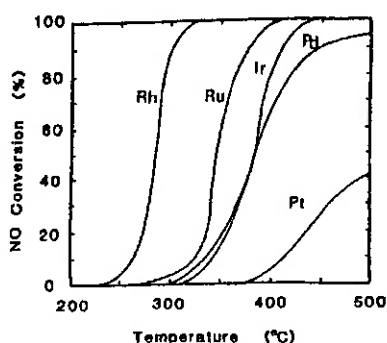


Figura 8 : Conversão de NO em função da temperatura (MURAKI; FUJITANI, 1986)

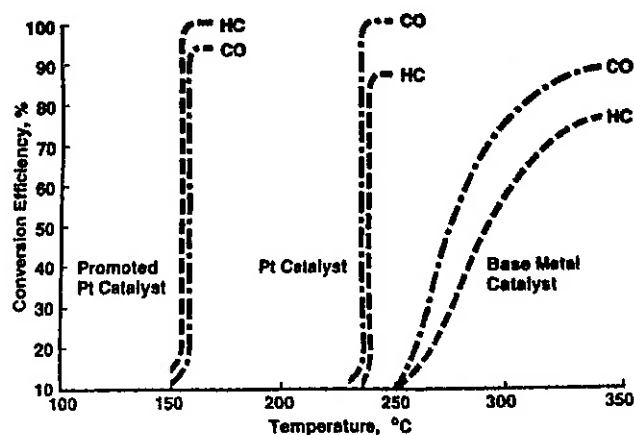


Figura 9 : Conversão de HC e CO em função da temperatura (CHURCH et al., 1989)

Outro fator importante a ser considerado é o fato de as reações químicas, por serem dependentes da quantidade de reagentes disponíveis, e tendo velocidades de reação diferentes entre si, serem dependentes umas das outras pois, se a eficiência de conversão do CO é alta, por exemplo, o O_2 consumido pode diminuir a eficiência de conversão dos outros gases que o necessitem, direta ou indiretamente. Isso pode ser visto na Figura 10, em que a eficiência de conversão do NO em N_2 é função da eficiência de conversão do CO.

No caso em estudo, deseja-se um conversor catalítico de função tripla (“Three-way”), pois há a necessidade de conseguir-se alta eficiência de conversão para três gases poluentes diferentes. Devem ser buscados catalisadores, puros ou combinados, que possuam uma “janela” o mais ampla possível, para assim poder operar em larga faixa de variação da relação Ar-Combustível, como pode ser visto na Figura 11.

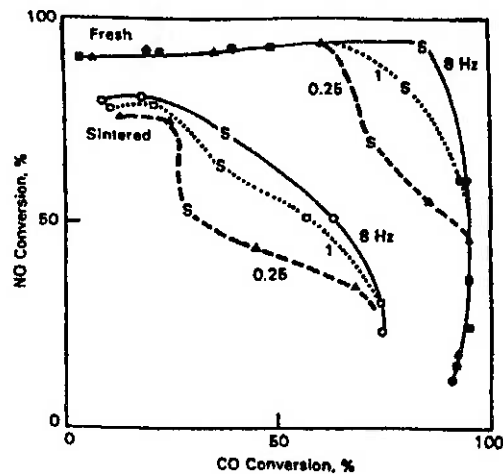


Figura 10 : Conversão de NO em função da conversão de CO (SCHLATTER et al., 1983)

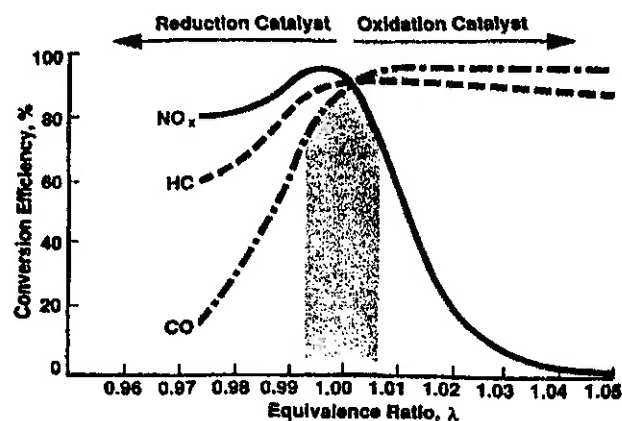


Figura 11 : Característica de capacidade do conversor catalítico de função tripla (CHURCH et al., 1989)

3.6.7 Envenenamento do conversor catalítico

A vida útil de um conversor catalítico, em condições de uso normal, é definida fundamentalmente pelo envenenamento. Os elementos venenosos para ele são o chumbo (Pb) e o enxofre (S) em combustíveis, e o fósforo (P) em óleos lubrificantes. Como a lei proíbe a presença de Pb nos combustíveis atuais, o S e o P são os responsáveis pelo envenenamento.

Partículas desses elementos venenosos aderem à superfície do monolito, alcançando espessuras de 10 a 20 micra, como afirma ONO (1978), impedindo a adsorção dos gases de reação, inibindo a difusão do gás reagido através de bloqueio do poro fino do conversor catalítico e formando uma substância inativa em sua superfície através de reação com substâncias ativas.

Impedir o envenenamento do conversor catalítico foge dos objetivos deste trabalho, pois é decorrente dos materiais utilizados no monolito e na camada catalítica, da propensão do catalisador de permitir a adesão dos elementos venenosos, das condições de operação do motor e da qualidade do combustível utilizado. No Brasil, a maior presença de S na gasolina (0,25% máx. em peso contra 0,10% máx em nos Estados Unidos e na Europa) tem diminuído bastante a vida útil do conversor catalítico. Neste trabalho não será considerado como parâmetro de otimização.

4 ETAPA DE TESTES

4.1 Introdução

Para que fosse possível efetuar testes teóricos condizentes com as condições reais, foi necessário unir dados, gráficos e tabelas de fontes bibliográficas diversas, priorizando as que estivessem mais atualizadas.

A partir de então, foram realizados testes dentro de uma faixa aceitável de valores para cada parâmetro pesquisado, de modo que fosse possível ser verificada a influência de cada um nos resultados.

4.2 Geometria

As dimensões do monolito disponíveis no mercado são, em ordem crescente do número de células por polegada quadrada e custo de fabricação:

Tabela 3 : Dimensões típicas do monolito

Células por polegada quadrada	200	300	400	600	600
Espessura da parede (pol)	0,012	0,012	0,006	0,006	0,004

4.3 Materiais

O monolito é um suporte cerâmico ou metálico. Segundo WEI (1975), em caso de ser cerâmico, os materiais normalmente utilizados são cordierita ($\text{Al}_4\text{Mg}_2\text{Si}_5\text{O}_{18}$), mullita [$(3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2)_2$], “spodumene” [$\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$] ou asbestos [$\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$]; em caso de metálico, uma complexa liga à base de zircônio e óxido-titânio foi desenvolvida. É importante perceber que o monolito deve ser resistente a altas temperaturas, a gradientes de temperatura, a choques térmicos e mecânicos, e possuir alta durabilidade. No caso de cerâmico, deve permitir a impregnação da camada catalítica através de uma superfície porosa, que também é responsável pelo aumento da área de adsorção. No mercado, o monolito cerâmico normalmente utilizado é à base de cordierita.

A manta expansiva escolhida é simplesmente feita de “lã de vidro”, material conhecido por ser bom isolante térmico e resistir a altas temperaturas. Verificou-se em um conversor catalítico de série para um veículo VW, nacional, possuir cerca de 2 cm de espessura.

A carcaça, por sua vez, é feita a partir de uma chapa de aço inoxidável, sendo verificada nesse mesmo conversor a espessura de 2 mm.

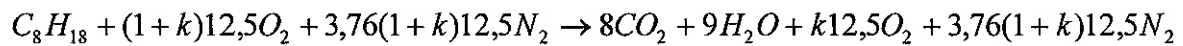
4.4 Produtos de combustão

Neste trabalho apenas serão considerados os produtos de combustão de importância, que são os dados pela combustão completa dos combustíveis descritos pelas fórmulas químicas no item 3.3.1, e os decorrentes da combustão incompleta que são controlados pela legislação brasileira, citados no item 1.

4.4.1 Reação de combustão

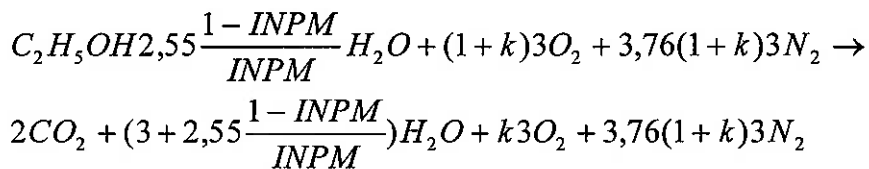
Para o cálculo das propriedades dos gases de entrada do conversor catalítico, considerou-se um processo de combustão completa. Assim, obtém-se:

- para a gasolina pura:



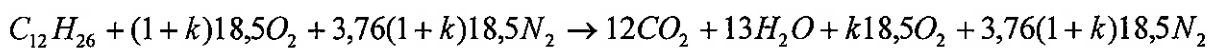
$$AC = \frac{28,97(4,76)(1+k)(12,5)}{114} = 15,1(1+k)$$

- para o álcool etílico hidratado:



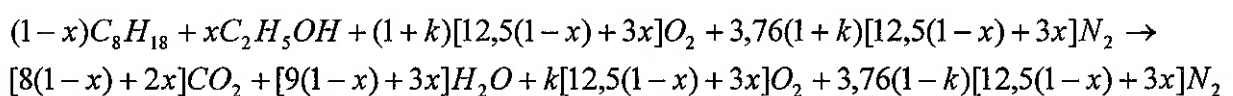
$$AC = \frac{28,97(4,76)(1+k)(3)}{46 + 2,55(18)(\frac{1- INPM}{INPM})} = 9INPM(1+k)$$

- para o diesel:



$$AC = \frac{28,97(4,76)(1+k)(18,5)}{170} = 15(1+k)$$

- para a gasolina com x% de álcool etílico anidro:



$$AC = \frac{28,97(4,76)(1+k)[12,5(1-x) + 3x]}{114(1-x) + 46x} = \frac{138(1+k)(12,5 - 9,5x)}{114 - 68x}$$

4.4.2 Combustíveis

Segundo o laudo do Laboratório REPLAN/DITEG/SEQUAL, de 4/10/96, o álcool etílico hidratado amostrado possuía teor alcoólico de 92,8 grau INPM; a faixa aceitável, por sua vez, era de 92,6 a 93,8. Com o gasohol, tem-se a presença de 21% de álcool etílico anidro em volume.

4.4.3 Condições de entrada

A pressão da mistura admitida é ligeiramente inferior à pressão atmosférica, mas foi considerada igual como simplificação.

O ar admitido pelo motor é normalmente pré-aquecido, trocando calor com o próprio motor. Portanto, a temperatura do ar admitido pode ser igual ou maior que a temperatura ambiente, estabelecendo-se a faixa: $T_{amb} \leq T_{ar} \leq T_{amb} + 50^{\circ}\text{C}$. Quanto à umidade absoluta do ar, em geral não ultrapassa 2% em peso, sendo normalmente inferior a esse valor (GARCIA; BRUNETTI, 1992). Para a temperatura ambiente, estabeleceu-se a faixa: $-20^{\circ}\text{C} \leq T_{amb} \leq 45^{\circ}\text{C}$.

Segundo ONO (1978), um sistema com carburador é capaz de manter a relação Ar-Combustível em $AC_{teórico} \pm 0,5$, enquanto um sistema com injeção eletrônica mantém $AC_{teórico} \pm 0,2$. Já o rendimento volumétrico do motor raramente é superior a 80% (GARCIA; BRUNETTI, 1992).

4.4.4 Propriedades físicas

A Tabela 4 mostra o calor específico à pressão constante em função da temperatura, à pressão atmosférica, segundo VAN WYLEN; SONNTAG (1976) - Tabela A.9. São aproximações confiáveis para o intervalo $300\text{K} \leq T \leq 3500\text{K}$.

Tabela 4 : Calor específico à pressão constante em função da temperatura

Gás	Cp (J/kgK)	Erro máx. (%)
CO ₂	$-84,8217 + 693,1865\left(\frac{T}{100}\right)^{0,5} - 93,1703\left(\frac{T}{100}\right) + 0,5494\left(\frac{T}{100}\right)^2$	0,19
H ₂ O _(v)	$7939,6778 - 10187,124\left(\frac{T}{100}\right)^{0,25} + 4592,8911\left(\frac{T}{100}\right)^{0,5} - 205,3007\left(\frac{T}{100}\right)$	0,43
O ₂	$1168,6366 + 0,6276\left(\frac{T}{100}\right)^{1,5} - 5574,9444\left(\frac{T}{100}\right)^{-1,5} + 7395,3344\left(\frac{T}{100}\right)^{-2}$	0,30
N ₂	$1393,6568 - 18296,457\left(\frac{T}{100}\right)^{-1,5} + 38273,871\left(\frac{T}{100}\right)^{-2} - 29271,943\left(\frac{T}{100}\right)^{-3}$	0,43

A Tabela 5 mostra a viscosidade dinâmica em função da temperatura, à pressão atmosférica, aproximando HOLMAN (1983) - *Tabela A.6*. São aproximações confiáveis para o intervalo $300K \leq T \leq 1000K$.

Tabela 5 : Viscosidade dinâmica em função da temperatura

Gás	μ (kg/ms)	R ²
CO ₂	$-10^{-11} T^2 + 5 \times 10^{-8} T$	0,9997
H ₂ O _(v)	$3 \times 10^{-12} T^2 + 3 \times 10^{-8} T$	0,9999
O ₂	$-2 \times 10^{-11} T^2 + 7 \times 10^{-8} T$	0,9921
N ₂	$-2 \times 10^{-11} T^2 + 6 \times 10^{-8} T$	0,9933

A Tabela 6 mostra a condutividade térmica em função da temperatura, à pressão atmosférica, aproximando HOLMAN (1983) - *Tabela A.6*. São aproximações confiáveis para o intervalo $300K \leq T \leq 1000K$.

Tabela 6 : Condutividade térmica em função da temperatura

Gás	k (W/Mk)	R ²
CO ₂	$3 \times 10^{-8} T^2 + 5 \times 10^{-5} T$	0,99
H ₂ O _(v)	$2 \times 10^{-8} T^2 + 6 \times 10^{-5} T$	0,9998
O ₂	$-2 \times 10^{-8} T^2 + 9 \times 10^{-5} T$	0,998
N ₂	$-2 \times 10^{-8} T^2 + 9 \times 10^{-5} T$	0,9951

4.4.5 Combustão incompleta

Segundo BURKHOLDER et al. (1989), o PROCONVE utiliza o teste FTP-75 (Federal Test Procedure – 1975) ao simular as condições de dirigibilidade urbana. Este teste consiste em três fases distintas: em transiente frio, em frio estabilizado e em transiente quente. Essas três fases possuem temperaturas e fluxos diferentes dos gases de combustão. A quantidade percentual dos gases decorrentes da combustão incompleta será baseada em estudos já realizados. Evidentemente, dependendo do tipo e do fabricante de cada motor, essas quantidades podem variar. Para os objetivos deste trabalho, entretanto, a aproximação é válida.

A variação das emissões dependendo das condições de dirigibilidade é melhor ilustrada por ONO (1978):

a) Funcionamento sem carga (ponto morto):

- alto teor de HC e CO;
- baixo teor de NO_x;
- baixa vazão do gás de escape;

b) Aceleração:

- alto teor de NO_x ;
- alto teor de CO (temporariamente na mudança de marcha);

c) Velocidade constante:

- baixo teor de HC e CO;
- alto teor de NO_x (proporcional à velocidade);
- alta vazão do gás (proporcional à velocidade);

d) Redução da velocidade:

- alto teor de HC e CO (especialmente HC);
- baixo teor de NO_x ;

e) Freio-motor:

- alto teor de O_2 ;
- grande faixa de alteração de velocidade espacial (passagem no conversor catalítico), temperatura do gás de escape, concentração do gás, etc.;

A Tabela 7, obtida segundo PENIDO F° (1988), HOWITT; MONTIERTH (1981), BRANCO et al. (1992), MURGEL et al. (1989) e HIRAI et al. (1993), mostra as emissões médias em veículos brasileiros desprovidos de conversores catalíticos. As emissões em g/km foram obtidas em testes FTP-75.

Tabela 7 : Emissões veiculares

Combustível		CO (g/km)	HC (g/km)	NO_x (g/km)	Aldeídos (g/km)	Marcha Lenta (% de CO)
gasohol	carb.	13,3	1,4	1,4	0,04	3,3
	i.e.	9,8	1,1	1,0	0,02	1,1
etanol	carb	10,8	1,3	1,2	0,11	1,7
	i.e.	6,3	1,0	0,9	0,05	0,6
diesel		0,9	0,3	0,8	0,0	0,0

A Figura 12 mostra o comportamento das emissões em função da relação Ar-Combustível para o caso de um motor a gasolina. Em motores a diesel, será utilizada a mesma tendência das curvas, utilizando valores corrigidos pela média das emissões observadas em PENIDO F° (1988), constantes na Tabela 8.

Tabela 8 : Emissões em função do regime de marcha

Regime de operação	Concentração dos poluentes na descarga			
	Combustível	CO (%)	NO _x (ppm)	HC (ppm)
Marcha Lenta	diesel	0,0	59	390
	gasolina	11,7	33	4830
Aceleração	diesel	0,05	849	210
	gasolina	3,0	1347	960
Cruzeiro	diesel	0,0	237	90
	gasolina	3,4	653	320
Desaceleração	diesel	0,0	30	330
	gasolina	5,5	18	16750

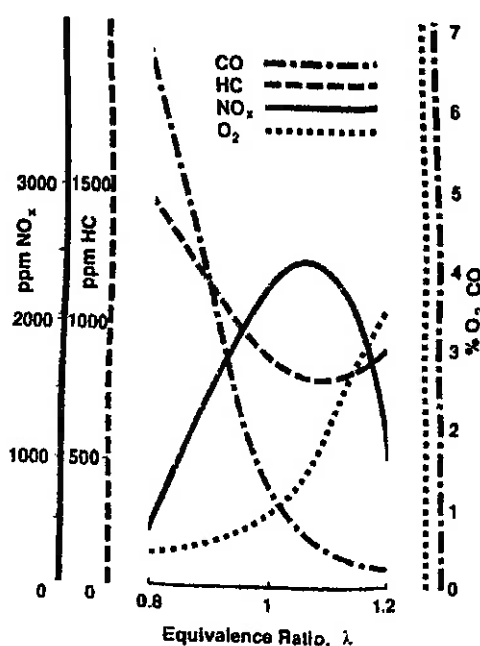


Figura 12 : Relação Ar-Combustível e concentração de poluentes (CHURCH et al., 1989)

Em motores a álcool etílico hidratado, foram utilizados os gráficos experimentais de CONTI et al. (1993), considerando apenas o acetaldeído nas emissões de aldeídos, pois a participação do formaldeído verificou-se desprezível.

Aproximando as emissões em funções matemáticas, tem-se o resultado nas Tabela 9 e 10, enquanto a Tabela 11 mostra a aproximação da proporção entre as emissões de gasolina e diesel. São aproximações confiáveis para o intervalo $0,8 \leq \lambda \leq 1,2$.

Tabela 9 : Aproximação das emissões em motores a gasolina

Emissões	Função Aproximadora	R ²
CO (%)	$44,372\lambda^2 - 104,24\lambda + 61,488$	0,9932
NO _x (ppm)	$-77243\lambda^4 + 190815\lambda^3 - 146285\lambda^2 + 35084\lambda$	0,9987
HC (ppm)	$608,23\lambda^2 - 1351,5\lambda + 834,2$	0,9877

Tabela 10 : Aproximação das emissões em motores a álcool etílico hidratado

Emissões	Função Aproximadora	R ²
CO (%)	$817,1\lambda^2 - 1791,7\lambda + 981,27$	0,9935
NO _x (ppm)	$-39096 \times 10^{-10}\lambda^2 + 79609\lambda - 39218$	0,9538
HC (ppm)	$3872,4\lambda^2 - 8438,6\lambda + 4812,7$	0,9885
Aldeídos (ppm)	$-4256,8\lambda^4 + 17459\lambda^3 - 26709\lambda^2 + 18067\lambda - 4550,7$	0,78

Tabela 11 : Relação entre as emissões em motores a diesel e a gasolina.

Emissões	CO	NO _x	HC
diesel/gasolina (%)	0,2	57,3	4,5

4.4.6 Emissão evaporativa

Emissões evaporativas são vapores de combustível emitidos pelo veículo e não devem ser confundidas com as emissões de escapamento, pois trata-se de combustível não queimado e sequer submetido ao processo de combustão interna do motor.

Essas emissões ocorrem devido ao aquecimento natural do combustível em seu reservatório com o aumento da temperatura decorrente da radiação solar durante o dia, ou quando o motor parado e quente aquece o combustível no sistema de injeção, ou ainda pelo escape de vapores ao se abastecer o reservatório de combustível. São maiores na gasolina, que possui uma pressão de vapor bem mais alta que o álcool etílico.

Segundo BRANCO et al. (1992), as emissões evaporativas médias em veículos brasileiros, em 1992, eram de 2,3 g/teste em veículos movidos a gasolina e de 1,2 g/teste em veículos movidos a álcool etílico, muito inferiores aos 6,0 g/teste estabelecidos pelo PROCONVE. Não há, portanto, necessidade de diminuí-las, mesmo porque a inclusão de um conversor catalítico em nada altera esse tipo de emissão.

4.5 Queda de pressão

Para o cálculo da queda de pressão, é necessário definir os coeficientes de perda de carga local e, assim, encontrar a queda de rendimento do motor.

4.5.1 Perda de carga local

- Alargamento gradual (SCHIOZER, 1990) :

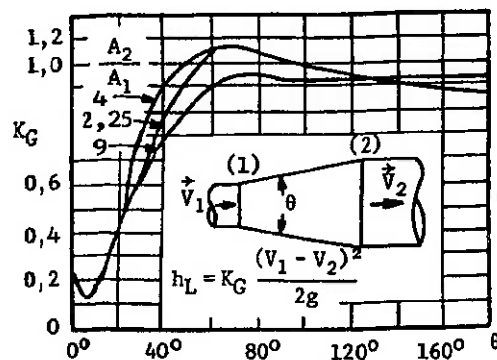


Figura 13 : Coeficiente k_G de alargamento gradual em função da razão de áreas e de θ

- Contração gradual (FOX; MCDONALD, 1988) :

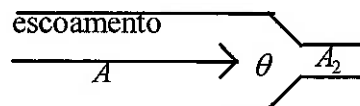


Tabela 12 : Coeficiente k_c de contração gradual em função da razão de áreas e de θ

Coeficientes de perda de carga, k_c							
Ângulos, θ , em graus							
A_2/A	10	15-40	50-60	90	120	150	180
0,50	0,05	0,05	0,06	0,12	0,18	0,24	0,26
0,25	0,05	0,04	0,07	0,17	0,27	0,35	0,41
0,10	0,05	0,05	0,08	0,19	0,29	0,37	0,43

4.5.2 Queda de rendimento do motor

Está diretamente relacionada à queda de pressão ocasionada pela inclusão do conversor. Ao mesmo tempo em que diminui o rendimento volumétrico do motor, aumenta o consumo de combustível do automóvel.

HOWITT (1980) estimou que a queda de pressão de *1 pol Hg* acarreta perda de 1 % no rendimento volumétrico.

4.6 Temperatura dos gases

Para cada combustível utilizado há uma temperatura dos gases de combustão correspondente, que também pode variar dependendo do modelo do motor, da relação Ar-Combustível, da rotação do motor, entre outros fatores. Assim, foi adotada uma faixa de temperatura dos gases de combustão usualmente utilizada:

- para a gasolina, $450^{\circ}\text{C} \leq T_g \leq 650^{\circ}\text{C}$;
- para o álcool etílico hidratado, $350^{\circ}\text{C} \leq T_g \leq 550^{\circ}\text{C}$;
- para o diesel, $150^{\circ}\text{C} \leq T_g \leq 350^{\circ}\text{C}$;

A elevação de temperatura dos gases de combustão devida às reações químicas do conversor catalítico foi calculada em separado para cada reação e os resultados estão nas Tabela 13 a 15. Para fins de aproximação, considerou-se:

- para veículos movidos a gasolina:

Gases de combustão contendo 1% de CO, 0,3% de H₂, 0,1% de NO_x e 0,1% de HC; eficiência de conversão de 80%; uma única reação para cada um dos principais gases convertidos; não ocorrência reações químicas simultaneamente; temperatura inicial dos gases $T_g = 800\text{K}$;

- para veículos movidos a álcool etílico hidratado:

Gases de combustão contendo 0,6% de CO, 0,2% de H₂, 0,1% de NO_x e 0,1% de HC; temperatura inicial dos gases $T_g = 700\text{K}$; demais aproximações iguais à gasolina;

- para veículos movidos a diesel:

Gases de combustão contendo 0,1% de CO, 0,03% de H₂, 0,03% de NO_x e 0,1% de HC; temperatura inicial dos gases $T_g = 500\text{K}$; demais aproximações iguais à gasolina;

Tabela 13 : Elevação da temperatura dos gases de combustão para veículos movidos a gasolina

Reação Química	T_g (K)	T_{ad} (K)	$T_{\infty,1}$ (K)	ΔT_g (K)
$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$	800	5400	816,2	16,2
$CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2$	816,2	5400	884,9	68,7
$C_2H_4 + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O$	884,9	6000	915,1	30,2
$NO + H_2 \rightarrow \frac{1}{2}N_2 + H_2O$	915,1	5450	921,0	5,9
			$\Sigma \Delta T_g$ (K)	121,0

Tabela 14 : Elevação da temperatura dos gases de combustão para veículos movidos a álcool etílico

Reação Química	T_g (K)	T_{ad} (K)	$T_{\infty,1}$ (K)	ΔT_g (K)
$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$	700	5300	711,0	11,0
$CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2$	711	5350	742,1	42,1
$C_2H_4 + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O$	742,1	5950	772,6	30,5
$NO + H_2 \rightarrow \frac{1}{2}N_2 + H_2O$	772,6	5400	779,1	6,5
			$\Sigma \Delta T_g$ (K)	90,1

Tabela 15 : Elevação da temperatura dos gases de combustão para veículos movidos a diesel

Reação Química	T_g (K)	T_{ad} (K)	$T_{\infty,1}$ (K)	ΔT_g (K)
$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$	500	5150	501,8	1,8
$CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2$	501,8	5200	509,5	7,7
$C_2H_4 + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O$	509,5	5800	544,7	35,2
$NO + H_2 \rightarrow \frac{1}{2}N_2 + H_2O$	544,7	5200	546,5	1,8
			$\Sigma \Delta T_g$ (K)	46,5

4.7 Conversão catalítica

4.7.1 Catalisadores

Neste trabalho foram preferencialmente testados os catalisadores convencionais, ou seja, à base de Pt, Pd e Rh. Esses metais preciosos são utilizados em pequenas quantidades, como promotores da reação catalítica. São normalmente impregnados em esferas de alumina (Al_2O_3) através de uma solução aquosa contendo-os nas devidas proporções; a seguir as esferas são secas a uma temperatura de 110°C por um longo período, para então serem calcinadas a 600°C em ar por 3 h. A Tabela 16 mostra as características dos conversores catalíticos que foram testados neste trabalho.

Tabela 16 : Características principais dos conversores catalíticos analisados

Tipo	Prop	Camada Catalítica	Carga (g/m ³)	Volume (l)	Cpsi	Custo (US\$)
Pt	-	Ce/Al ₂ O ₃	590	1,68	400/6	20.98
Pd	-	La/Al ₂ O ₃	590	1,68	400/6	4.89
Rh _{Ce}	-	Ce/Al ₂ O ₃	120	1,68	400/6	9.24
Rh _{La}	-	La/Al ₂ O ₃	120	1,68	400/6	9.24
Pt/Rh	5:1	Ce/Al ₂ O ₃	1419	1,68	400/6	60.26
Pd/Rh	5:1	La/Al ₂ O ₃	1419	1,68	400/6	28.03
Pt/Rh*	5:1	Ce/Al ₂ O ₃	1419	1,68	400/6	60.26
Pd/Rh*	5:1	La/Al ₂ O ₃	1419	1,68	400/6	28.03
Pt _{diesel}	-	Al ₂ O ₃	590	2,47	400/6	30.84

Os conversores indicados com * diferenciam-se dos demais pelo fato de os metais preciosos serem misturados antes de serem impregnados à alumina.

Os custos se referem aos metais preciosos, e foram calculados a partir dos dados da Tabela 2.

Para veículos movidos a gasolina e gasohol, conversores catalíticos à base de Pt/Pd reúnem boas características, enquanto para álcool etílico hidratado, são utilizados à base de Pd/Mo.

4.7.2 Eficiência de conversão

WEI (1975) afirma que um conversor catalítico é eficiente em mais de 80% para os três gases poluentes quando a relação Ar-Combustível é mantida em $AC_{teórico} \pm 0,1$, em uma determinada faixa de temperatura. Como foi visto, tamanha precisão pode ser conseguida apenas utilizando-se um sistema eletrônico de injeção de combustível.

Para estudar-se os efeitos da variação da temperatura, foram utilizadas as curvas de eficiência de conversão, obtidas experimentalmente por NUNAN et al. (1995) e SMEDLER et al. (1995), dos conversores catalíticos relacionados na Tabela 16, com a hipótese de $\lambda=1,0$. Estas curvas geraram a Tabela 17, que está disposta como uma matriz cujas linhas correspondem ao tipo de conversor e gás a ser convertido, as colunas correspondem à temperatura de operação, e os valores correspondem à eficiência de conversão. A conversão dos aldeídos foi aproximada pela conversão do CO (CONTI et al., 1993).

A Tabela 18 mostra a eficiência de conversão dos três principais gases poluentes para diversos valores de λ , obtida a partir da Figura 11.

Tabela 17 : Matriz de eficiência de conversão em função da temperatura

Eficiência de Conversão, em %													
		T (°C)	100	150	200	250	300	350	400	450	500	550	600
		Col	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Tipo	Gás	Lin											
Rh _{Ce}	CO	1	0	0	0	0	7	60	82	84	84	83	82
Pt/Rh	CO	2	0	0	0	0	10	68	84	84	84	83	82
Pt	CO	3	0	0	0	0	0	10	10	10	58	70	70
Pt/Rh*	CO	4	0	0	0	0	7	67	89	90	88	87	86
Rh _{Ce}	HC	5	0	0	0	0	0	22	41	44	48	52	60
Pt/Rh	HC	6	0	0	0	0	0	37	65	67	73	75	77
Pt	HC	7	0	0	0	0	0	0	5	7	52	82	90
Pt/Rh*	HC	8	0	0	0	0	0	22	53	60	66	70	77
Rh _{Ce}	NO _x	9	0	0	0	0	10	64	69	64	59	55	51
Pt/Rh	NO _x	10	0	0	0	0	11	66	73	66	61	57	53
Pt	NO _x	11	0	0	0	0	0	0	0	1	10	18	20
Pt/Rh*	NO _x	12	0	0	0	0	18	73	78	75	73	68	65
Rh _{La}	CO	13	0	0	0	0	0	50	78	79	79	79	79
Pd/Rh	CO	14	0	0	8	8	9	65	85	85	85	84	83
Pd	CO	15	0	0	0	0	0	22	35	50	63	65	65
Pd/Rh*	CO	16	0	0	0	0	5	22	55	75	80	80	80
Rh _{La}	HC	17	0	0	0	0	0	47	77	70	67	60	55
Pd/Rh	HC	18	0	0	0	0	0	47	77	70	65	58	54
Pd	HC	19	0	0	0	0	3	5	8	18	20	20	20
Pd/Rh*	HC	20	0	0	0	5	20	37	45	48	51	48	41
Rh _{La}	NO _x	21	0	0	0	0	0	22	39	41	43	47	55
Pd/Rh	NO _x	22	0	0	0	0	0	25	45	48	50	55	65
Pd	NO _x	23	0	0	0	0	0	5	22	42	50	55	65
Pd/Rh*	NO _x	24	0	0	0	0	0	12	42	51	56	59	65
Pt _{diesel}	CO	25	0	18	78	95	95	95	95	93	90	90	90
Pt _{diesel}	HC	26	0	15	70	90	90	90	90	87	85	85	80
Pt _{diesel}	NO _x	27	0	3	40	25	10	7	5	5	4	4	3

Tabela 18 : Eficiência de conversão em função de λ

Eficiência de Conversão, em %										
	λ									
Gás	0,97	0,98	0,99	1,00	1,01	1,02	1,03	1,04	1,05	
CO	15	30	70	92	96	96	96	95	95	
HC	60	66	86	92	92	90	90	89	88	
NO _x	80	82	94	92	56	20	8	4	2	

4.8 Testes realizados

A etapa de testes consistiu em duas fases: a primeira, em que foi verificada a influência de cada parâmetro com relação à temperatura média da camada catalítica e à queda de rendimento do motor, e a segunda, em que foram analisadas as emissões de gases poluentes antes e depois do conversor catalítico.

Ambas as etapas utilizaram um programa de testes, compilado em Turbo Pascal Versão 5.5, implementado com as relações apresentadas até aqui.

4.8.1 Valores de referência

Partiu -se de um conversor catalítico 400/6 cujos parâmetros são:

- Diâmetro do monolito	:	0,1	m ;
- Comprimento do monolito	:	0,2	m ;
- Diâmetro do duto do escapamento	:	0,05	m ;
- Espessura do isolante	:	0,02	m ;
- Espessura da carcaça	:	0,002	m ;
- Ângulo de abertura	:	50	° ;
- Ângulo de contração	:	40	° ;

e as propriedades físicas:

- Condutividade térmica do monolito	:	0,4	W/mK ;
- Condutividade térmica do isolante	:	0,038	W/mK ;
- Condutividade térmica da carcaça	:	50	W/mK ;
- Emissividade da carcaça	:	0,6	;

Com relação ao veículo, foram admitidos:

- Combustível	:	gasolina ;
- Volume total dos 4 cilindros	:	1,6 l ;
- Rendimento volumétrico	:	80 % ;
- Número de rotações por minuto	:	3000 ;
- Excesso de ar (estequiométrico)	:	0 ;

Foram adotadas temperaturas médias, apresentadas no item 3.7.6:

- Gases de combustão da gasolina	:	550°C ;
- Gases de combustão do álcool etílico hidratado	:	450°C ;
- Gases de combustão do diesel	:	250°C ;

E, em caso de álcool etílico hidratado ou gasohol:

- Teor alcoólico para o álcool etílico hidratado : 0,928° INPM ;
- Teor de álcool etílico anidro para a gasohol : 21% em vol.;

E demais parâmetros:

- Umidade absoluta do ar : 2,0% ;
- Temperatura ambiente : 27°C ;
- Temperatura de admissão : 52°C ;
- Coeficiente de convecção externa : 20 W/m²K ;
- Número de divisões dL do conversor : 10 ;

Utilizando-se os valores de referência obtêm-se:

- Taxa de transferência de calor : 68,6 W
- Coeficiente de convecção interna : 194,2 W/m²K
- Coeficiente de radiação : 4,3 W/m²K
- Temperatura média dos gases : 819,3 K
- Temperatura média da parede interna : 813,6 K
- Temperatura média da parede externa : 331,1 K

- Massa específica : 0,42 kg/m³
- Viscosidade cinemática : 7,5×10⁻⁵ m²/s
- Calor específico a pressão constante : 1,28 kJ/kgK
- Condutividade térmica : 0,06 W/mK

- Velocidade de entrada : 43,6 m/s
- Velocidade no conversor : 14,1 m/s
- Vazão mássica : 0,036 kg/s
- Número de Reynolds : 214,6
- Escoamento totalmente desenvolvido para x > 0,0147 m

- Queda de pressão : 2361,7 N/m²
- Queda de rendimento do motor : 0,70 %

4.8.2 Primeira etapa

4.8.2.1 Testes

Alterando-se os parâmetros de interesse, obtiveram-se as Tabelas 19 a 23. Nestas tabelas são apresentados os valores testados para cada parâmetro, a temperatura média da parede interna do monolito, a queda de rendimento volumétrico do motor e a variação percentual desses valores em relação aos valores de referência.

Tabela 19 : Testes alterando-se os combustíveis

Parâmetro			Variação (%)	$T_{p,1,m}$ (K)	$\Delta T_{p,1,m}$ (%)	$\Delta \eta_v$ (%)	$\Delta(\Delta \eta_v)$ (%)
gasolina	$T_{\infty,1}$ (K)	820	ref.	813,6	ref.	0,70	ref.
		720	- 12,2	714,2	- 12,2	0,55	- 20,6
		920	+ 12,2	913,1	+ 12,2	0,85	+ 22,5
álcool etílico	$T_{\infty,1}$ (K)	720	ref.	714,3	ref.	0,59	ref.
		620	- 13,9	615,1	- 13,9	0,45	- 23,5
		820	+ 13,9	813,7	+ 13,9	0,74	+ 26,0
	°INPM	0,926	- 0,2	714,3	+ 0,0	0,59	+ 0,0
		0,938	+ 1,1	714,3	- 0,0	0,59	- 0,1
diesel	$T_{\infty,1}$ (K)	520	- ref.	516,0	ref.	0,31	ref.
		420	- 19,2	417,4	- 19,1	0,21	- 32,0
		620	+ 19,2	615,0	+ 19,2	0,43	+ 37,2
gasohol	% etanol	21	ref.	811,6	ref.	0,67	ref.
		2	- 90,5	792,7	+ 2,4	0,69	+ 4,0
		30	+ 42,8	783,8	- 1,1	0,66	- 1,8

Tabela 20 : Testes alterando-se a geometria do conversor catalítico

Parâmetro			Variação (%)	$T_{p,1,m}$ (K)	$\Delta T_{p,1,m}$ (%)	$\Delta \eta_v$ (%)	$\Delta(\Delta \eta_v)$ (%)	
n (epsi)/ t (pol)	200	0,012	-	811,7	- 0,2	0,45	- 35,2	
	300	0,012	-	813,4	- 0,0	0,78	+ 11,3	
	600	0,006	-	814,7	+ 0,1	1,14	+ 64,2	
	600	0,004	-	814,5	+ 0,1	0,93	+ 33,7	
D (m)	0,05		- 50	813,0	- 0,1	2,60	+ 272	
	0,4		300	812,6	- 0,1	0,15	- 79,0	
L (m)	0,05		- 75	814,1	+ 0,1	0,21	- 69,5	
	0,5		150	812,6	- 0,1	1,66	+ 138	
D ₁ (m)	0,025		- 50	813,6	0	2,15	+ 208	
	0,075		50	813,6	0	0,65	- 7,0	
e _a (m)	0,005		- 75	801,5	- 1,5	0,70	- 0,3	
	0,05		150	816,7	+ 0,3	0,70	+ 0,1	
e _c (m)	0,001		- 50	813,6	+ 0,0	0,70	0	
	0,004		100	813,6	- 0,0	0,70	0	
θ_a (°)	20	k _g	0,4	- 60	813,6	0	0,67	- 3,9
	60		1,1	20	813,6	0	0,71	+ 1,5
θ_c (°)	10	k _c	0,05	- 75	813,6	0	0,70	0,1
	120		0,27	200	813,6	0	0,71	+ 1,8

Tabela 21 : Testes alterando-se os materiais

Parâmetro			Variação (%)	$T_{p,1,m}$ (K)	$\Delta T_{p,1,m}$ (%)	$\Delta \eta_v$ (%)	$\Delta(\Delta \eta_v)$ (%)
monolito	k_m (W/mK)	0,2	- 500	813,6	+ 0,0	0,70	0
		0,8	+ 100	813,6	- 0,0	0,70	0
isolante	k_a (W/mK)	0,02	- 47,4	816,5	+ 0,4	0,70	+ 0,1
		0,1	+ 163	804,9	- 1,1	0,70	- 0,2
carcaça	k_c (W/mK)	30	- 40	813,6	+ 0,0	0,70	0
		70	+ 40	813,6	- 0,0	0,70	0
	ε	0,1	- 83,3	813,7	+ 0,0	0,70	0
		0,8	+ 33,3	813,6	- 0,0	0,70	0

Tabela 22 : Testes alterando-se os parâmetros do motor

Parâmetro		Variação (%)	$T_{p,1,m}$ (K)	$\Delta T_{p,1,m}$ (%)	$\Delta \eta_v$ (%)	$\Delta(\Delta \eta_v)$ (%)
z^*V_{cil} (l)	1,0	- 37,5	813,2	- 0,0	0,42	- 39,3
	2,0	+ 25	813,7	+ 0,0	0,89	+ 27,3
η_v	0,6	- 25	813,4	- 0,0	0,51	- 26,4
	1,0	+ 25	813,7	+ 0,0	0,89	+ 27,3
N (rpm)	500	- 83,3	810,1	- 0,4	0,11	- 84,5
	6000	+ 100	813,9	+ 0,0	1,50	+ 115
λ	0,8	- 20	813,6	+ 0,0	0,77	+ 10,0
	1,2	+ 20	813,6	- 0,0	0,75	+ 7,5

Tabela 23 : Testes alterando-se os demais parâmetros

Parâmetro		Variação (%)	$T_{p,1,m}$ (K)	$\Delta T_{p,1,m}$ (%)	$\Delta \eta_v$ (%)	$\Delta(\Delta \eta_v)$ (%)
w (%)	1	- 50	813,6	- 0,0	0,70	+ 0,7
	3	+ 50	813,6	+ 0,0	0,69	- 0,6
T_{adm} (K)	300	- 7,7	813,7	- 0,0	0,76	+ 9,0
	350	+ 7,7	813,6	+ 0,0	0,64	- 7,6
T_{amb} (K)	250	- 16,7	813,1	- 0,0	0,63	+ 19,8
	320	+ 6,7	813,8	+ 0,0	0,65	- 6,2
h_4 (W/m ² K)	5	- 75	814,1	+ 0,1	0,70	+ 0,0
	200	+ 900	813,2	- 0,0	0,70	- 0,0
N_{dL}	1	- 90	813,6	- 0,0	0,70	0
	100	+ 900	813,6	+ 0,0	0,70	0

4.8.2.2 Conclusões

O equacionamento referente à queda de pressão demonstrou-se condizente aos resultados de *Oh & Cavendish(1983)* em HOFFMAN; LÖWE (1989), constantes na Figura 14. Testando um conversor catalítico nas mesmas condições, a partir de uma área de incidência de 100 cm^2 , ou seja, de um diâmetro de $11,28 \text{ cm}$, pode-se verificar pela Tabela 24 que a queda de pressão obtida é da mesma ordem de grandeza que a indicada na Figura 14. A variação da espessura da camada catalítica no eixo das ordenadas está relacionada ao grau de envenenamento do conversor catalítico, condição esta não proposta neste estudo. Segundo WEI (1975), em condições usuais a camada catalítica tem espessura em torno de $0,001 \text{ pol}$ ($25,4 \mu\text{m}$).

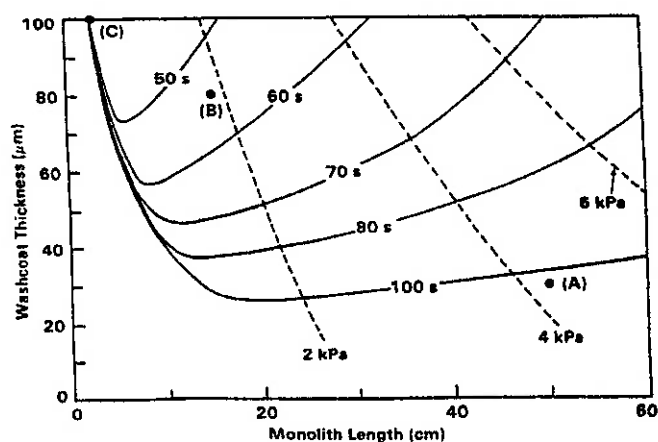


Figura 14 : Queda de pressão em função da espessura da camada catalítica e do comprimento do monólito, para uma área de incidência de 100 cm^2 (HOFFMAN; LÖWE, 1989)

Tabela 24 : Testes para uma área de incidência de 100 cm^2

L (cm)	Δp (kPa)
20	1,9
40	3,6
60	5,3

Verificou-se que a temperatura da parede interna do monólito tem variação desprezível em relação aos parâmetros testados. Mesmo alterando-se as características do isolante, em relação ao material e à espessura, obteve-se variação máxima de $1,5 \%$. Portanto, a temperatura da parede interna do monólito é proporcional unicamente à temperatura dos gases de combustão, sendo inferior à última em menos de $1,0 \%$, pois a taxa de transferência de calor é muito baixa. Pela mesmo motivo, a queda da temperatura ao longo do conversor catalítico no sentido do fluxo dos gases também foi verificada desprezível, inferior a $0,2 \%$. Daí a razão da variação do número de divisões dL não ter produzido efeito.

Por outro lado, a variação da queda de rendimento volumétrico do motor mostrou-se diretamente proporcional à temperatura dos gases de combustão, ao número

de células por polegada quadrada, ao comprimento do monolito e à vazão mássica dos gases de combustão, e inversamente proporcional à espessura da parede da célula e ao diâmetro do monolito.

A utilização de diferentes combustíveis mostrou-se apenas significativa por alterar a temperatura dos gases de combustão. Aumentando-se a temperatura dos gases de combustão alteram-se as propriedades físicas destes gases e, em razão disso, aumenta-se em proporção ainda maior a queda de rendimento do motor.

A massa específica da mistura admitida e, conseqüentemente, a vazão mássica dos gases de combustão, é inversamente proporcional à temperatura do ar admitido que, por sua vez, é proporcional à temperatura ambiente.

A variação do excesso de ar e das características do isolante e da carcaça não apresentou variação significativa na queda de rendimento do motor. As perdas de carga devido ao alargamento e à contração gradual do conversor catalítico não se mostraram significativas, a não ser pela diminuição do diâmetro do duto de escapamento, que aumenta a velocidade dos gases antes e depois do conversor catalítico.

4.8.3 Segunda etapa

4.8.3.1 Testes

Para testes FTP-75 e utilizando-se os valores de referência apresentados no item 3.7.8.1, foram obtidas as Tabelas 25 a 28. Considerou-se como limite de emissões o proposto pelo PROCONVE - Fase III, pois para a Fase II os veículos são praticamente adequados mesmo sem a utilização de um conversor catalítico. O parâmetro Índice de Poluição indica, em valores percentuais, o quanto as emissões após o conversor catalítico estão acima ou abaixo dos índices permitidos na Fase III. O conversor está Ok quando todos os Índices de Poluição são inferiores ou iguais a zero. Foram testados os conversores catalíticos relacionados no item 3.7.7.1, para veículos utilizando os quatro tipos usuais de combustível.

Tabela 25 : Teste de conversores para veículos movidos a gasolina

Conversor		Eficiência (%)				Índice de Poluição - Fase III (%)				Ok	
Tipo	Custo (US\$)	CO	HC	NO _x	Ald.	Lenta	CO	HC	NO _x	Ald.	S/N
Pt	20.98	68,3	77,7	16,8	68,3	-22,0	+69,7	-16,0	+42,7	-100	N
Pd	4.89	64,7	20,0	54,3	64,7	-13,2	+88,8	+201	-21,5	-100	N
Rh _{Ce}	9.24	83,1	51,4	55,6	83,1	-58,5	- 9,8	+82,9	-23,7	-100	N
Rh _{La}	9.24	79,0	61,0	46,4	79,0	-48,3	+12,3	+46,9	- 8,0	-100	N
Pt/Rh	60.26	83,1	74,1	57,6	83,1	-58,5	- 9,8	- 4,7	-27,2	-100	S
Pd/Rh	28.03	84,1	59,0	54,3	84,1	-61,0	-15,2	+54,4	-21,5	-100	N
Pt/Rh*	60.26	87,1	69,4	68,7	87,1	-68,4	-31,2	+15,1	-46,3	-100	N
Pd/Rh*	28.03	80,0	48,4	58,6	80,0	-50,8	+ 7,0	+94,2	-28,9	-100	N
Pt _{diesel}	30.84	90,0	85,0	2,0	90,0	-75,4	-46,5	-43,5	+68,2	-100	N

Tabela 26 : Teste de conversores para veículos movidos a álcool etílico hidratado

Conversor		Eficiência (%)				Índice de Poluição - Fase III (%)					Ok
Tipo	Custo (US\$)	CO	HC	NO _x	Ald.	Lenta	CO	HC	NO _x	Ald.	S/N
Pt	20.98	10,0	6,7	0,9	10,0	+ 8,0	+183	+210	+48,7	+50,0	N
Pd	4.89	48,0	16,7	39,4	48,0	-37,7	+63,6	+177	- 9,1	-13,4	N
Rh _{Ce}	9.24	83,7	43,6	64,6	83,7	-80,5	-48,8	+88,0	-47,0	-72,9	N
Rh _{La}	9.24	78,9	70,9	40,7	78,9	-74,6	-33,4	- 3,0	-11,1	-64,8	S
Pt/Rh	60.26	84,0	66,7	66,9	84,0	-80,8	-49,6	+10,9	-50,4	-73,3	N
Pd/Rh	28.03	85,0	70,9	47,6	85,0	-82,0	-52,7	- 3,0	-21,4	-75,0	S
Pt/Rh*	60.26	89,9	59,1	75,4	89,9	-87,8	-68,1	+36,3	-63,1	-83,1	N
Pd/Rh*	28.03	72,4	47,6	49,8	72,4	-66,9	-13,1	+74,6	-24,7	-54,0	N
Pt _{diesel}	30.84	93,2	87,4	2,4	93,2	-91,9	-78,8	-58,0	+46,4	-88,8	N

Tabela 27 : Teste de conversores para veículo movidos a diesel

Conversor		Eficiência (%)				Índice de Poluição - Fase III (%)					Ok
Tipo	Custo (US\$)	CO	HC	NO _x	Ald.	Lenta	CO	HC	NO _x	Ald.	S/N
Pt	20.98	0,0	0,0	0,0	0,0	-100	-55,0	0,0	+33,3	-100	N
Pd	4.89	0,0	0,0	0,0	0,0	-100	-55,0	0,0	+33,3	-100	N
Rh _{Ce}	9.24	0,0	0,0	0,0	0,0	-100	-55,0	0,0	+33,3	-100	N
Rh _{La}	9.24	0,0	0,0	0,0	0,0	-100	-55,0	0,0	+33,3	-100	N
Pt/Rh	60.26	0,0	0,0	0,0	0,0	-100	-55,0	0,0	+33,3	-100	N
Pd/Rh	28.03	8,0	0,0	0,0	8,0	-100	-58,6	0,0	+33,3	-100	N
Pt/Rh*	60.26	0,0	0,0	0,0	0,0	-100	-55,0	0,0	+33,3	-100	N
Pd/Rh*	28.03	0,0	4,5	0,0	0,0	-100	-55,0	-4,5	+33,3	-100	N
Pt _{diesel}	30.84	93,2	87,9	26,5	93,2	-100	-96,9	-87,6	- 2,1	-100	S

Tabela 28 : Teste de conversores para veículos movidos a gasolina

Conversor		Eficiência (%)				Índice de Poluição - Fase III (%)					Ok
Tipo	Custo (US\$)	CO	HC	NO _x	Ald.	Lenta	CO	HC	NO _x	Ald.	S/N
Pt	20.98	63,3	65,2	13,5	63,3	-19,4	+79,5	+27,9	+44,5	-74,9	N
Pd	4.89	63,8	20,0	52,2	63,8	-20,7	+76,5	+194	-20,1	-75,3	N
Rh _{Ce}	9.24	83,6	49,8	57,2	83,6	-63,9	-19,6	+84,7	-28,5	-88,8	N
Rh _{La}	9.24	79,0	63,9	44,8	79,0	-53,9	+ 2,6	+32,6	- 7,7	-85,6	N
Pt/Rh	60.26	83,6	73,9	59,2	83,6	-63,9	-19,6	- 4,0	-31,9	-88,8	S
Pd/Rh	28.03	84,6	61,9	52,2	84,6	-66,1	-24,5	+40,0	-20,1	-89,4	N
Pt/Rh*	60.26	87,6	67,8	70,8	87,6	-72,7	-39,2	+18,5	-51,2	-91,5	N
Pd/Rh*	28.03	80,0	49,7	57,3	80,0	-56,1	- 2,2	+85,0	-28,7	-86,3	N
Pt _{diesel}	30.84	90,0	85,0	2,0	90,0	-78,0	-51,1	-44,9	+63,8	-93,2	N

Selecionando-se os conversores catalíticos com os melhores índices de eficiência, os mesmos foram testados para variadas temperaturas dos gases de combustão. O resultado pode ser visto nas Tabelas 29 a 32.

Tabela 29 : Teste de conversores para veículos movidos a gasolina

Conversor		Eficiência (%)				Índice de Poluição - Fase III (%)					Ok
Tipo	T _{∞,1} (°C)	CO	HC	NO _x	Ald.	Lenta	CO	HC	NO _x	Ald.	S/N
Pt/Rh	450	84,0	66,7	66,9	84,0	-60,6	-14,4	+25,2	-43,1	-100	N
	515	83,8	73,5	60,1	83,8	-60,1	-13,2	0	-31,5	-100	S
	550	83,1	74,1	57,6	83,1	-58,5	-9,8	-4,7	-27,2	-100	S
	638	81,3	78,4	50,3	81,3	-54,0	0	-18,5	-14,6	-100	S
	650	81,1	78,7	49,6	81,1	-53,6	+0,9	-19,9	-13,4	-100	N
Pd/Rh	397	82,6	73,4	42,6	82,6	-57,2	-7,0	0	-1,5	-100	S
	428	85,0	73,5	46,5	85,0	-63,1	-19,7	0	-8,1	-100	S
	450	85,0	70,9	47,6	85,0	-63,1	-19,7	+9,7	-10,1	-100	N
	550	84,1	59,0	54,3	84,1	-61,0	-15,2	+54,4	-21,5	-100	N
	650	82,1	50,5	73,6	82,1	-56,1	-4,4	+86,3	-54,7	-100	N
Pt/Rh*	450	89,9	59,1	75,4	89,9	-75,1	-45,8	+53,9	-57,7	-100	N
	550	87,1	69,4	68,7	87,1	-68,4	-31,2	+15,1	-46,3	-100	N
	578	86,5	73,4	66,5	86,5	-66,8	-27,8	0	-42,6	-100	S
	650	85,1	83,0	62,4	85,1	-63,4	-20,5	-36,1	-35,5	-100	S

Tabela 30 : Teste de conversores para veículos movidos a álcool etílico hidratado

Conversor		Eficiência (%)				Índice de Poluição – Fase III (%)					Ok
Tipo	T _{∞,1} (°C)	CO	HC	NO _x	Ald.	Lenta	CO	HC	NO _x	Ald.	S/N
Rh _{La}	350	44,3	41,6	49,5	44,3	-33,2	+75,4	+94,4	+20,7	-7,2	N
	391	71,3	69,9	35,0	71,3	-65,6	-9,7	0	-2,4	-52,2	S
	450	78,9	70,9	40,7	78,9	-74,6	-33,4	-3,0	-11,1	-64,8	S
	453	79,0	70,0	41,0	79,0	-74,8	-33,8	0	-11,5	-65,0	S
	550	79,0	60,9	46,5	79,0	-74,8	-33,8	+30,3	-19,7	-65,0	N
Pt/Rh	350	61,4	32,8	59,8	61,4	-53,7	+21,5	+124	-39,6	-35,7	N
	450	84,0	66,7	66,9	84,0	-80,8	-49,6	+10,9	-50,4	-73,3	N
	478	84,0	70,0	63,5	84,0	-80,8	-49,6	0	-45,3	-73,3	S
	550	83,1	74,7	57,5	83,1	-79,7	-46,8	-15,8	-36,3	-71,9	S
	650	81,1	78,8	49,3	81,1	-77,3	-40,4	-29,5	-23,9	-68,5	S
Pd/Rh	350	58,6	41,7	22,2	58,6	-50,4	+30,3	+94,4	+16,8	-31,1	N
	391	80,2	69,9	40,2	80,2	-76,3	-37,8	0	-10,4	-67,1	S
	450	85,0	70,9	47,6	85,0	-82,0	-52,7	-3,0	-21,4	-75,0	S
	453	85,0	70,0	48,0	85,0	-82,0	-52,7	0	-22,0	-75,0	S
	550	84,1	58,9	54,3	84,1	-80,9	-50,0	+37,0	-31,5	-73,5	N

Pt/Rh*	350	60,2	19,5	66,7	60,2	-52,2	+25,4	+168	-50,1	-33,6	N
	450	89,9	59,1	75,4	89,9	-87,8	-68,1	+36,3	-63,1	-83,1	N
	550	87,1	69,5	68,6	87,1	-84,5	-59,4	+1,7	-53,0	-78,5	N
	554	87,0	70,1	68,0	87,0	-84,4	-59,0	0	-51,9	-78,3	S
	650	85,1	83,5	62,2	85,1	-82,1	-53,0	-44,9	-43,3	-75,1	S

Tabela 31 : Teste de conversores para veículos movidos a diesel

Conversor		Eficiência (%)				Índice de Poluição - Fase III (%)					Ok
Tipo	T _{∞,1} (°C)	CO	HC	NO _x	Ald.	Lenta	CO	HC	NO _x	Ald.	S/N
Pt _{diesel}	150	16,4	13,7	2,7	16,4	-100	-62,4	-13,7	+29,7	-100	N
	181	53,2	47,3	24,7	53,2	-100	-70,9	-47,3	0	-100	S
	250	93,2	87,9	26,5	93,2	-100	-96,9	-87,6	-2,1	-100	S
	252	94,9	89,9	25,0	94,9	-100	-97,7	-89,9	0	-100	S
	350	95,0	90,0	5,6	95,0	-100	-97,7	-90,0	+25,9	-100	N

Tabela 32 : Teste de conversores para veículos movidos a gasohol

Conversor		Eficiência (%)				Índice de Poluição - Fase III (%)					Ok
Tipo	T _{∞,1} (°C)	CO	HC	NO _x	Ald.	Lenta	CO	HC	NO _x	Ald.	S/N
Pt/Rh	425	84,0	66,0	69,6	84,0	-64,9	-21,8	+25,1	-49,3	-89,1	N
	501	84,0	72,7	61,2	84,0	-64,9	-21,8	0	-35,2	-89,1	S
	525	83,6	73,9	59,2	83,6	-63,9	-19,6	-4,0	-31,9	-88,8	S
	625	81,5	77,9	51,1	81,5	-59,5	-9,7	-18,9	-18,3	-87,4	S
	650	81,1	78,8	49,3	81,1	-58,4	-7,5	-22,2	-15,3	-87,1	S
Pd/Rh	396	82,2	72,8	41,2	82,2	-61,0	-13,1	0	-3,4	-87,8	S
	425	85,0	73,6	46,4	85,0	-67,1	-26,7	-3,1	-10,5	-89,7	S
	433	85,0	72,8	46,8	85,0	-67,1	-26,7	0	-11,1	-89,7	S
	525	84,6	61,9	52,2	84,6	-66,1	-24,5	+40,0	-20,1	-89,4	N
	625	82,5	52,1	69,6	82,5	-61,7	-14,6	+75,9	-49,2	-88,1	N
Pt/Rh*	425	89,5	56,3	76,6	89,5	-76,9	-48,6	+60,4	-60,8	-92,8	N
	525	87,6	67,8	70,8	87,6	-72,7	-39,2	+18,5	-51,2	-91,5	N
	573	86,6	72,7	66,8	86,6	-70,6	-34,6	0	-44,6	-90,8	S
	625	85,5	80,2	63,6	85,5	-68,2	-29,3	-27,4	-39,2	-90,1	S
	650	85,1	83,5	62,2	85,1	-67,2	-27,0	-39,2	-36,9	-89,8	S

A partir dos resultados acima, obteve-se a Tabela 33, que mostra a faixa de temperatura em que cada conversor catalítico deve operar.

Tabela 33 : Temperatura de operação do conversor catalítico

Combustível	Conversor	Faixa de Temperatura (°C)
gasolina	Pt/Rh	$515 \leq T_{\infty,1} \leq 638$
	Pd/Rh	$397 \leq T_{\infty,1} \leq 428$
	Pt/Rh*	$T_{\infty,1} \geq 578$
álcool etílico	Rh _{La}	$391 \leq T_{\infty,1} \leq 453$
	Pt/Rh	$T_{\infty,1} \geq 478$
	Pd/Rh	$391 \leq T_{\infty,1} \leq 453$
	Pt/Rh*	$T_{\infty,1} \geq 554$
diesel	Pt _{diesel}	$181 \leq T_{\infty,1} \leq 252$
gasohol	Pt/Rh	$T_{\infty,1} \geq 501$
	Pd/Rh	$396 \leq T_{\infty,1} \leq 433$
	Pt/Rh*	$T_{\infty,1} \geq 573$

A Tabela 34 mostra a faixa de operação de cada conversor catalítico variando-se o índice estequiométrico (λ). Em função disso, estabeleceu-se a faixa de variação da relação Ar-Combustível (ΔAC_t) e a faixa de variação média da relação Ar-Combustível ($\bar{\Delta} AC_t$). A temperatura dos gases de combustão foi obtida a partir da Tabela 33, optando-se pela de maior eficiência de conversão.

Tabela 34 : Faixa de operação do conversor catalítico

Combustível	Conversor	$T_{\infty,1}$ (°C)	Faixa de λ	Faixa de ΔAC_t	Faixa de $\bar{\Delta} AC_t$
gasolina	Pt/Rh	576	$0,9993 \leq \lambda \leq 1,0066$	$-0,01 \leq \Delta AC_t \leq 0,10$	$AC_t \pm 0,05$
	Pd/Rh	412	$0,9980 \leq \lambda \leq 1,0023$	$-0,03 \leq \Delta AC_t \leq 0,03$	$AC_t \pm 0,03$
	Pt/Rh*	628	$0,9978 \leq \lambda \leq 1,0095$	$-0,03 \leq \Delta AC_t \leq 0,14$	$AC_t \pm 0,08$
álcool etílico	Rh _{La}	422	$0,9942 \leq \lambda \leq 1,0045$	$-0,05 \leq \Delta AC_t \leq 0,04$	$AC_t \pm 0,04$
	Pt/Rh	528	$0,9917 \leq \lambda \leq 1,0121$	$-0,07 \leq \Delta AC_t \leq 0,10$	$AC_t \pm 0,08$
	Pd/Rh	422	$0,9910 \leq \lambda \leq 1,0077$	$-0,07 \leq \Delta AC_t \leq 0,06$	$AC_t \pm 0,06$
	Pt/Rh*	604	$0,9906 \leq \lambda \leq 1,0135$	$-0,08 \leq \Delta AC_t \leq 0,11$	$AC_t \pm 0,09$
diesel	Pt _{diesel}	216	$0,9700 \leq \lambda \leq 1,0083$	$-0,45 \leq \Delta AC_t \leq 0,12$	$AC_t \pm 0,28$
gasohol	Pt/Rh	551	$0,9981 \leq \lambda \leq 1,0083$	$-0,03 \leq \Delta AC_t \leq 0,12$	$AC_t \pm 0,07$
	Pd/Rh	414	$0,9971 \leq \lambda \leq 1,0034$	$-0,04 \leq \Delta AC_t \leq 0,05$	$AC_t \pm 0,04$
	Pt/Rh*	623	$0,9968 \leq \lambda \leq 1,0103$	$-0,05 \leq \Delta AC_t \leq 0,15$	$AC_t \pm 0,10$

4.8.3.2 Conclusões

Para veículos movidos a gasolina, dos três conversores catalíticos escolhidos, apenas o Pd/Rh mostrou-se inadequado, por trabalhar em uma faixa de temperatura baixa para a gasolina (abaixo de 428°C) e exigir o sistema de injeção mais preciso dos três ($AC_i \pm 0,03$), apesar de ter um custo inferior. Dos dois restantes, o Pt/Rh* apresentou maior faixa de temperatura, maior faixa de variação média da relação Ar-Combustível ($\overline{\Delta AC_i}$), e índices de poluição inferiores, e o Pt/Rh apresentou uma temperatura de operação inferior, ou seja, menor tempo de “light-off”.

Para veículos movidos a álcool etílico hidratado, o Rh_{La} possui o menor custo, mas ao mesmo tempo tem a menor faixa de $\overline{\Delta AC_i}$, além de operar em uma pequena faixa de temperatura, tal como o Pd/Rh. Dos restantes, observou-se que o Pt/Rh opera em uma temperatura inferior ao Pt/Rh*.

Para veículos movidos a diesel, apenas o Pt_{diesel} foi eficiente, como já era de se esperar, pois foi o único capaz de operar nas temperaturas baixas proporcionadas pelo combustível; os demais conversores catalíticos operam a partir de 400°C. A faixa de operação de $\overline{\Delta AC_i}$ mostrou-se superior aos demais combustíveis, com $AC_i \pm 0,28$, significando que um sistema eletrônico de injeção não se faz necessário para o diesel, no que se refere às emissões. De qualquer forma, deve-se ter um controle de temperatura preciso ($181^\circ\text{C} \leq T_g \leq 252^\circ\text{C}$) para que o conversor catalítico opere eficientemente.

Para veículos movidos a gasohol, o Pd/Rh possui o menor custo, mas a faixa de temperatura de operação é baixa (inferior a 433°C) e a de $\overline{\Delta AC_i}$ inferior aos outros dois ($AC_i \pm 0,04$). O tempo de “light-off” do Pt/Rh* é ligeiramente superior ao Pt/Rh, mas possui maior faixa de $\overline{\Delta AC_i}$ e índices de poluição inferiores.

5 OTIMIZAÇÃO DE UM CONVERSOR CATALÍTICO

A otimização de um conversor catalítico busca a máxima eficiência de conversão, o menor custo, e a menor queda no rendimento volumétrico do motor. Durante a etapa de testes, verificou-se que a queda de rendimento volumétrico do motor pode ser otimizada trabalhando-se com as características geométricas do conversor.

Quanto à temperatura dos gases de combustão, foram estabelecidas faixas nas quais o conversor fosse eficiente para satisfazer a Fase III estabelecida pelo PROCONVE. Para que fosse escolhido o conversor catalítico mais indicado para cada combustível, levou-se em consideração ainda o tempo de “light-off”, a faixa de variação média da relação Ar-Combustível ($\bar{\Delta}AC_t$) e o custo. Portanto, a temperatura foi fator limitante para a escolha do conversor, mesmo que para isso tenha-se uma maior queda no rendimento volumétrico do motor.

Avaliando-se os conversores catalíticos testados para cada combustível, tem-se a Tabela 35. Nesta tabela foram considerados os parâmetros que determinam a qualidade de um conversor catalítico.

Tabela 35 : Avaliação dos conversores catalíticos testados

Combustível	Conversor	Custo	Temperatura de Operação	Tempo de “Light-off”	Faixa de $\bar{\Delta}AC_t$	Índice de Poluição
gasolina	Pt/Rh	ruim	bom	bom	bom	ruim
	Pd/Rh	bom	ruim	ótimo	ruim	ruim
	Pt/Rh*	ruim	bom	bom	bom	bom
álcool etílico	Rh _{La}	ótimo	bom	ótimo	ruim	ruim
	Pt/Rh	ruim	bom	bom	bom	bom
	Pd/Rh	bom	bom	ótimo	bom	ruim
	Pt/Rh*	ruim	ruim	ruim	bom	bom
diesel	Pt _{diesel}	bom	bom	ótimo	ótimo	ruim
gasohol	Pt/Rh	ruim	bom	bom	bom	bom
	Pd/Rh	bom	ruim	ótimo	ruim	ruim
	Pt/Rh*	ruim	bom	bom	bom	bom

Priorizando-se pela ordem: índice de poluição, temperatura de operação, faixa de variação média da relação Ar-Combustível, custo e tempo de “light-off”, escolheu-se o conversor catalítico mais adequado para cada combustível utilizado:

- Pt/Rh* para veículos movidos a gasolina;
- Pt/Rh para veículos movidos a álcool etílico hidratado;
- Pt_{diesel} para veículos movidos a diesel;
- Pt/Rh* para veículos movidos a gasohol, por possuir índices de poluição ligeiramente inferiores ao Pt/Rh.

Os conversores catalíticos escolhidos são do tipo 400/6, com volume $V=1,68 \text{ l}$ para o Pt/Rh e o Pt/Rh*, e $V=2,47 \text{ l}$ para o Pt_{diesel}. Variando-se a diâmetro do monolito até o limite construtivo de $0,15 \text{ m}$, e mantendo-se o volume constante, resulta em variação do comprimento do monolito e da queda de rendimento volumétrico do motor. Os resultados da variação do diâmetro do monolito podem ser vistos nas Tabela 36 e 37.

Tabela 36 : Testes alterando-se o diâmetro do monolito

gasolina				álcool etílico hidratado			
D (m)	L (m)	$\Delta\eta_v$ (%)	$\Delta(\Delta\eta_v)$ (%)	D (m)	L (m)	$\Delta\eta_v$ (%)	$\Delta(\Delta\eta_v)$ (%)
0,07	0,44	2,85	-	0,07	0,44	2,38	-
0,08	0,33	1,69	- 42,1	0,08	0,33	1,41	- 40,7
0,09	0,26	1,08	- 36,1	0,09	0,26	0,90	- 36,2
0,10	0,21	0,73	- 32,4	0,10	0,21	0,62	- 31,1
0,11	0,18	0,52	- 28,8	0,11	0,18	0,44	- 29,0
0,12	0,15	0,39	- 25,0	0,12	0,15	0,34	- 22,7
0,13	0,13	0,31	- 20,5	0,13	0,13	0,27	- 20,6
0,14	0,11	0,25	- 19,3	0,14	0,11	0,22	- 18,5
0,15	0,09	0,21	- 16,0	0,15	0,09	0,19	- 13,6

Tabela 37 : Testes alterando-se o diâmetro do monolito

diesel				gasohol			
D (m)	L (m)	$\Delta\eta_v$ (%)	$\Delta(\Delta\eta_v)$ (%)	D (m)	L (m)	$\Delta\eta_v$ (%)	$\Delta(\Delta\eta_v)$ (%)
0,07	0,64	1,82	-	0,07	0,44	2,73	-
0,08	0,49	1,08	- 40,6	0,08	0,33	1,62	- 40,6
0,09	0,39	0,69	- 36,1	0,09	0,26	1,03	- 36,4
0,10	0,31	0,47	- 31,9	0,10	0,21	0,70	- 32,0
0,11	0,26	0,33	- 29,8	0,11	0,18	0,50	- 28,6
0,12	0,22	0,25	- 24,2	0,12	0,15	0,38	- 24,0
0,13	0,19	0,20	- 20,0	0,13	0,13	0,30	- 21,0
0,14	0,16	0,16	- 20,0	0,14	0,11	0,24	- 20,0
0,15	0,14	0,14	- 12,5	0,15	0,09	0,21	- 12,5

Observa-se melhor a relação entre o diâmetro do monolito e a queda de rendimento do motor na Figura 14. Percebe-se que a variação da queda de rendimento volumétrico do motor é menos significativa a partir de um diâmetro em torno de $0,11 \text{ m}$.

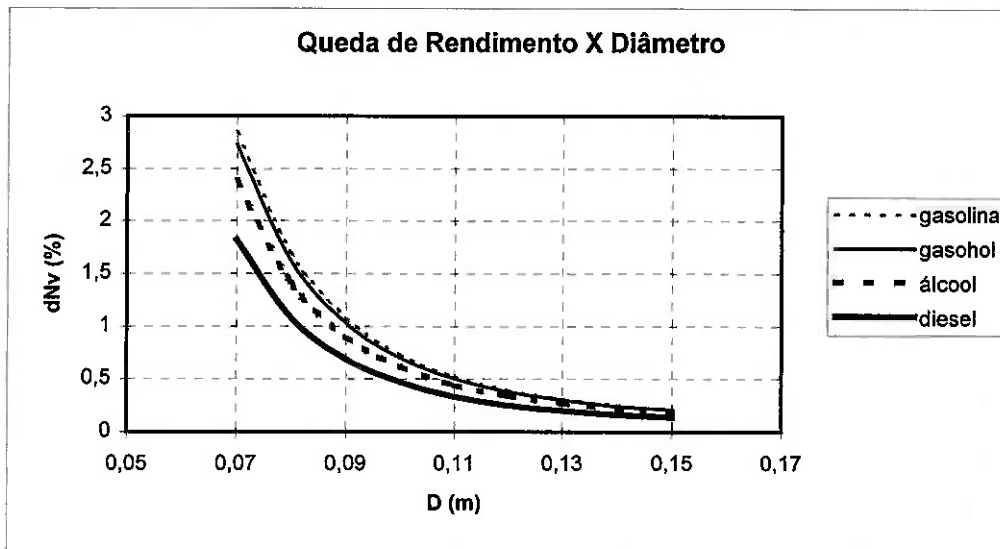


Figura 15 : Queda de rendimento volumétrico do motor em função do diâmetro do monólito

Considerando-se aceitável que a inclusão de um conversor catalítico acarrete 0,5% de queda de rendimento volumétrico do motor, visto que 3,0% é aceitável para todo o sistema de escapamento, estabelece-se então o diâmetro do monólito. É imediato chegar, para veículos movidos a gasolina, álcool etílico hidratado e gasohol, a um diâmetro em torno de $D=0,11\text{ m}$ e, para veículos movidos a diesel, a $D=0,10\text{ m}$.

A alteração do número de células por polegada quadrada (n) e da espessura da parede do monólito (t) resulta em variação da queda do rendimento volumétrico do motor. Para escolher-se a melhor geometria n/t , deve-se manter a mesma área superficial do conversor catalítico otimizado, para então avaliar a queda do rendimento volumétrico do motor em função do diâmetro e comprimento do monólito. A Tabela 38 mostra o resultado destes testes para veículos movidos a gasolina.

Tabela 38 : Testes variando-se a geometria do monólito

n (cpsi)	t (pol)	D (m)	L (m)	$\Delta\eta_v$ (%)
200	0,012	0,11	0,26	0,49
300	0,012	0,11	0,23	0,73
		0,13	0,19	0,48
400	0,006	0,11	0,18	0,52
600	0,006	0,11	0,15	0,72
		0,13	0,13	0,47
600	0,004	0,11	0,14	0,56
		0,12	0,13	0,46

Observando-se a Tabela 8 nota-se que com relação à queda de rendimento volumétrico do motor não há necessidade de utilizar-se um monólito com características

superiores a um 200/12. Apesar do aumento do comprimento do monolito para manter-se a mesma área superficial, a queda de rendimento volumétrico do motor ainda assim caiu ligeiramente.

Conclui-se, portanto, que a utilização de um monolito com características superiores a 200/12 busca melhorar sua resistência a choques e a gradientes de temperatura, além de torná-lo mais compacto. Diante disso, optou-se pelo monolito usualmente utilizado, 400/6.

O resultado da otimização do conversor catalítico para veículos movidos a gasolina, álcool etílico hidratado e gasohol é mostrado na Tabela 39, lembrando que:

- o monolito utilizado é de cordierita;
- a manta expansiva utilizada é de "lã-de-vidro", com 2,0 cm de espessura;
- a carcaça utilizada é de aço inoxidável, com 2,0 mm de espessura;
- o ângulo de abertura do conversor é de 50°;
- o ângulo de contração do conversor é de 40°;

Tabela 39 : Parâmetros otimizados do conversor catalítico

Combustível	Tipo	Prop	Camada Catalítica	Carga (g/m ³)	n (cpsi)	t (pol)	V (l)	D (m)	L (m)
gasolina	Pt/Rh*	5:1	Ce/Al ₂ O ₃	1419	400	0,006	1,68	0,11	0,18
álcool etílico	Pt/Rh	5:1	Ce/Al ₂ O ₃	1419	400	0,006	1,68	0,11	0,18
diesel	Pt _{diesel}	-	Al ₂ O ₃	590	400	0,006	2,47	0,10	0,31
gasohol	Pt/Rh*	5:1	Ce/Al ₂ O ₃	1419	400	0,006	1,68	0,11	0,18

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANCIÃES, A. et al. **Avaliação Tecnológica do Álcool Etilico**. 3.ed. Brasília, CNPq, 1981.
- BRANCO, G.M.; SZWARC, A.; CARVALHO, H. **Qualidade da Gasolina Versus Necessidade Ambiental**, CETESB - Depto. de Tecnologia de Emissões de Veículos, São Paulo, Publicações AEA, p.35-50, 1992.
- BURKHOLDER, S.P.; COOPER, B.J.; THOSS, J.E. Design of catalyst to meet 1992 emission standards for ethanol fueled vehicles. In: V SIMEA - Simpósio de Engenharia Automotiva, **Anais**. 1989, p.365- 374.
- CHURCH, M.L.; COOPER, B.J.; WILLSON, P.J. Catalysts in automobiles: a history. **Automotive Engineering/June**, v.97, n.6, p.69-75, 1989.
- CIOLA, R. **Fundamentos da Catálise**. São Paulo, Ed. Moderna, 1981.
- CONTI, EDERSON W.; POMALESKY, D.R.M.; BRANDÃO, M.L. Comportamento da Emissão de Aldeídos e Álcool não Queimado em Veículos Movidos a Etanol Hidratado e Equipados com Injeção Eletrônica e Conversor Catalítico. In: VII SIMEA - Simpósio de Engenharia Automotiva, **Anais**. 1993, p.38-49.
- FOX, R.W.; MC DONALD, A.T. **Introdução à Mecânica dos Fluidos**. 3.ed. Rio de Janeiro, Editora Guanabara, 1988.
- GARCIA, O.; BRUNETTI, F. **Motores de Combustão Interna**. 2.ed. São Paulo, EPUSP, 1992.
- GULATI, S.T. **Packaging Design and Thermal Shock Resistance of Honeycomb Ceramic Catalytic Converters**. New York, 1989 - Technical Seminar.
- HIRAI, E.Y. et al. Determinação da Concentração de Álcool nos Gases de Escapamento de Veículos Leves. In: VII SIMEA - Simpósio de Engenharia Automotiva, **Anais**, 1993, p.24-36.
- HOFFMAN, U.; LÖWE, A. Behavior of catalytic exhaust converters from the stand-point of reaction engineering. **International Chemical Engineering**, v.29, n.1, p.1-11, 1989.
- HOLMAN, J.P. **Transferência de Calor**, São Paulo, McGraw-Hill do Brasil, 1983.
- HOWITT, J.S. Higher cell density improves. **Automotive Engineering/March**, v.88, n.3, p.60-65, 1980.
- HOWITT, J.S.; MONTIERTH, M.R. Particulate filters: a "must" for light-duty diesels? **Automotive Engineering/March**, v.89, n.3, p.78-92, 1981.

- INCROPERA, F.P.; DE WITT, D.P. **Fundamentos da Transferência de Calor e de Massa**. 3.ed. Rio de Janeiro, Guanabara Koogan, 1992.
- KOLLMAN, K.; ABTHOFF, J.; ZAHN, W. Three-way catalysts for ultra-low-emission vehicles. **Automotive Engineering/October**, p.17-22, 1994.
- KULKARNI, N.S. Cellular ceramic products help curb diesel engine emissions. **Automotive Engineering/January**, v.100, n.1, p.21-25, 1992.
- MURAKI, H. et al. Palladium-Lanthanum Catalysts for Automotive Emission Control. **Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.**, v.25, p.202-208, 1986.
- MURAKI, H.; FUJITANI, Y. NO Reducing by CO over Noble-Metal under Cycled Feedstreams. **Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.**, v.25, n.2, p.414-419, 1986.
- MURGEL, E.M. et al. Determinação das Emissões de Monóxido de Carbono por Veículos Leves em Marcha Lenta. In: V SIMEA - Simpósio de Engenharia Automotiva, **Anais**. 1989, p.354-364.
- NEWTECHNOS CATALISADORES AUTOMOTIVOS LTDA. Artigos diversos.
- NUNAN, J.G. et al. Performance of bimetal catalysts. **Automotive Engineering/October**, p.31-34, 1995
- ONO, T. **Catalisadores para a Purificação do Gás de Escape dos Automóveis Visando Inclusive Medidas para a Eliminação do NO_x**. Trad. de Tokio Morita. São Paulo, IPT, 1978.
- PARKER, A. **Contaminación del Aire por la Industria**. Barcelona, Reverté S.A., 1983.
- PENIDO FILHO, P. **Álcool Combustível - Obtenção e Aplicação nos Motores**. São Paulo, Nobel, 1981.
- PETRÓLEO BRASILEIRO S.A. Certificado de Ensaio - REPLAN/DITEG/SEQUAL, 1996.
- REID, R.C. et al. **The properties of gases and liquids**. 4.ed. New York, McGraw-Hill, 1987.
- RIBAS, R.G.; FALCON, A.M. Tecnologias de Redução de Emissões de Veículos Automotores do Ciclo Otto, com Base no PROCONVE. In: IV SIMEA – Simpósio de Engenharia Automotiva, **Anais**. 1987, p.406-416.
- SCHIOZER, D. **Mecânica dos Fluidos**. São Paulo, Editora Araguaia, 1990.

SCHLATTER, J.C.; SINKEVITCH, R.M.; MITCHELL, P.J. Laboratory Reactor System for Three-Way Automotive Catalyst Evaluation. **Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.**, v.22, n.1, p.51-56, 1983.

SILVA, R.B. **Escoamento de Gases e Vapores - Transmissão de Calor**. São Paulo, Impresso no Departamento de Livros e Publicações do Grêmio Politécnico, 1958.

SMEDLER, G. et al. Diesel catalysts for Europe beyond 1996. **Automotive Engineering/October**, p.41-46, 1995.

VAN WYLEN, G.J.; SONTAGG, R.E. **Fundamentos da Termodinâmica Clássica**. 2.ed. São Paulo, Edgard Blücher, 1976.

WEI, J. Catalysis for Motor Vehicle Emissions. **Advances in Catalysis**, v. 24, p.57-129, 1975.