



**PUC Minas**

Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica

# **MODELAGEM DA FORMAÇÃO E EMISSÕES DE ALDEÍDOS EM MOTORES OPERANDO COM ETANOL**

Núcleo Universitário Coração Eucarístico

**Theles de Oliveira Costa**

Belo Horizonte  
2007

**Theles de Oliveira Costa**

**MODELAGEM DA FORMAÇÃO E EMISSÕES DE  
ALDEÍDOS EM MOTORES OPERANDO COM  
ETANOL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais, como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. José Ricardo Sodré, Ph.D.

Belo Horizonte  
2007

## FICHA CATALOGRÁFICA

Elaborada pela Biblioteca da Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais

C837m Costa, Theles de Oliveira  
Modelagem da formação e emissões de aldeídos em motores operando com etanol / Theles de Oliveira Costa. Belo Horizonte, 2007.  
109p. : il.

Orientador: José Ricardo Sodré  
Dissertação (Mestrado) – Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais.  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.

1. Aldeídos. 2. Etanol. 3. Motores de combustão interna. 4. Métodos de simulação. 5. Poluição. I. Sodré, José Ricardo. II. Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. III. Título.

CDU: 621.43

Theles de Oliveira Costa

**MODELAGEM DA FORMAÇÃO E EMISSÕES DE ALDEÍDOS EM MOTORES  
OPERANDO COM ETANOL**

Dissertação de Mestrado submetida à banca examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica.

Belo Horizonte/MG, 19 de dezembro de 2007.

---

Prof. José Ricardo Sodré, Ph.D. – Presidente (Orientador) – PUC Minas

---

Prof. Dr. Guenther Carlos Krieger Filho – USP/SP

---

Prof. Dr. Ramón Molina Valle – UFMG

---

Prof<sup>a</sup>.Dr<sup>a</sup>. Elizabeth Marques Duarte Pereira – PUC Minas

Aos meus filhos, Victor Theles e Maria Eduarda.

Aos meus irmãos e amigos, com os quais aprendi que heróis são  
pessoas que fizeram o que era necessário fazer,  
enfrentando as conseqüências.

A Deus, José e Maria, pais e amigos, que, com todo amor,  
me ensinaram a semear o terreno da  
razão e sabedoria.

Theles

## **AGRADECIMENTOS**

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

- Gerbert de Catão Mascarenhas, Sílvio Alves Damasceno, José de Souza Cantalice, Maria do Carmo Diniz e Lúcia Helena Cantalice (HÉRCULES INDÚSTRIA E COMÉRCIO LTDA);
- José Ricardo Sodré (PUC Minas);
- FAPEMIG, pelo suporte financeiro ao projeto TEC 462/02, ao qual esta dissertação é vinculada;
- PUC Minas, instituição responsável pelo programa de pós-graduação;
- FIAT Automóveis, pelo fornecimento de motores para experimentos;
- HÉRCULES Indústria e Comércio Ltda, pela compreensão do espaço e tempo necessário para realização da pesquisa.

## RESUMO

Este trabalho apresenta uma modelagem matemática da origem de formação de aldeídos em motores de combustão interna movidos a etanol hidratado ou com misturas gasolina – etanol. É descrito o modelo de formação de formaldeído e acetaldeído na exaustão a partir da oxidação do metano e do etano, formados como produtos intermediários da combustão, e do etanol. As equações das taxas de oxidação das reações químicas de hidrocarbonetos e álcoois desenvolvidas neste trabalho foram baseadas na teoria de Arrhenius. Substâncias químicas sob condições de temperatura e pressão favoráveis são capazes de reagirem entre si, num processo de oxidação, dando origem a novos produtos. As equações que quantificam as taxas de oxidação seguem os princípios de equilíbrio químico, nas quais velocidade da reação química e energia principal suficiente para que a reação ocorra são relações essenciais à formação de produtos. As tendências produzidas pelo modelo matemático foram verificadas através de dados experimentais, disponíveis na literatura, variando a temperatura de exaustão de um motor com ignição por centelha de produção seriada. Formaldeído e acetaldeído foram verificados pela modelagem matemática desenvolvida neste trabalho utilizando dados de temperatura e concentração conhecidos e disponíveis na literatura. Os resultados mostram a influência da temperatura dos gases de exaustão e a concentração de metano, etano, etanol e gás oxigênio nas emissões de aldeídos nos motores de ignição por centelha, bem como, a preponderância das emissões de acetaldeído quando etanol é utilizado como combustível.

Palavras chave: aldeídos, etanol, motores de combustão interna, simulação numérica, emissões.

## ABSTRACT

This work presents a mathematical modeling of aldehydes formation in internal combustion engines fueled by ethanol and gasoline – ethanol blends. It is described the formation of exhaust formaldehyde and acetaldehyde from oxidation of methane and ethane, formed as intermediary combustion products, and from ethanol. The oxidation chemical reactions rates of hydrocarbons and alcohol were developed based on the theory of Arrhenius. Chemical substances under favorable temperature and pressure conditions are capable of reacting to each other in an oxidation process, creating new products. The equations that quantify the oxidation rates follow the principals of chemical balance, where chemical reaction speed and enough energy to produce the reaction are essential relationships to form the products. The trends produced by the mathematical model were verified through experimental data, available in the literature, varying the exhaust temperature of a production internal combustion engine. Formaldehyde and acetaldehyde were verified by the mathematical modeling developed in this work using temperature data and concentration available in the literature. The results show the influence of exhaust gas temperature and methane, ethane, ethanol and oxygen concentrations on aldehydes emissions from spark ignition engines, as well as, the preponderance acetaldehyde emissions when ethanol is used as fuel.

Key words: aldehydes, ethanol, internal combustion engines, numerical simulation, emissions.

## ÍNDICE

DEDICATÓRIA.....	i
AGRADECIMENTOS.....	ii
RESUMO.....	iii
ABSTRACT.....	iv
INDICE.....	v
LISTA DE FIGURAS.....	viii
LISTA DE TABELAS.....	x
NOMENCLATURA.....	xi
<b>CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
1.1 PRÓLOGO.....	1
1.2 OBJETIVOS.....	5
1.3 JUSTIFICATIVA.....	6
1.4 ESCOPO DA DISSERTAÇÃO.....	9
<b>CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>11</b>
2.1 TEORIA DE FORMAÇÃO DE ALDEÍDOS.....	11
2.2 UTILIZAÇÃO DE ADITIVOS COMO MÉTODO DE CONTROLE PARA EMISSIONES DE ALDEÍDOS.....	16
2.3 INFLUÊNCIA DE PARÂMETROS GEOMÉTRICOS E DE OPERAÇÃO DO MOTOR SOBRE OS ALDEÍDOS.....	18
2.4 MISTURAS DE ÁLCOOL E GASOLINA.....	20
2.5 MÉTODOS DE MEDIÇÃO DE ALDEÍDOS.....	23
2.6 ESTADO DA ARTE.....	27

<b>CAPÍTULO 3 – TEORIA DE FORMAÇÃO DE ALDEÍDOS.....</b>	<b>30</b>
<b>3.1 MECANISMOS DE FORMAÇÃO DE ALDEÍDOS.....</b>	<b>30</b>
3.1.1 Mecanismo de Formação de Formaldeído a partir da Oxidação do Metano.....	34
3.1.2 Mecanismo de Formação de Acetaldeído a partir da Oxidação do Etano.....	38
3.1.3 Mecanismo de Formação de Acetaldeído a partir da Oxidação do Etanol.....	43
<b>CAPÍTULO 4 – MODELAGEM DA FORMAÇÃO DE ALDEÍDOS.....</b>	<b>50</b>
<b>4.1 PRODUTOS DA COMBUSTÃO ETANOL – GASOLINA – AR.....</b>	<b>50</b>
<b>4.2 COMBUSTÍVEL NÃO QUEIMADO NA CÂMARA DE COMBUSTÃO.....</b>	<b>51</b>
<b>4.3 MODELAGEM DA OXIDAÇÃO E FORMAÇÃO DE ALDEÍDOS.....</b>	<b>52</b>
4.3.1 Modelagem da Formação de Formaldeído a partir da Oxidação do Metano.....	53
4.3.1.1 <i>Modelagem da oxidação do metano a                     formaldeído.....</i>	56
4.3.1.2 <i>Constante de equilíbrio da oxidação do metano a                     formaldeído.....</i>	58
4.3.2 Modelagem da Formação de Acetaldeído da Oxidação do Etano.....	67
4.3.3 Modelagem da Formação de Acetaldeído da Oxidação do Etanol.....	71

4.4	CONVERSÃO DOS RESULTADOS PARA PPM.....	75
4.5	ALDEÍDOS NA EXAUSTÃO.....	77
4.6	RECURSOS COMPUTACIONAIS.....	77
<b>CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>		<b>79</b>
5.1	INTRODUÇÃO.....	79
5.2	CONCENTRAÇÃO DE ALDEÍDOS NA EXAUSTÃO.....	79
5.3	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	88
<b>CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES.....</b>		<b>89</b>
6.1	PRÓLOGO.....	89
6.2	MODELAGEM NUMÉRICA DAS EMISSÕES DE ALDEÍDOS.....	89
6.3	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	90
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>		<b>92</b>
<b>APÊNDICE A – DADOS EXPERIMENTAIS.....</b>		<b>104</b>
A.1	CONCENTRAÇÃO DE METANO NO GÁS DE EXAUSTÃO.....	104
A.2	CONCENTRAÇÃO DO ETANOL NO GÁS DE EXAUSTÃO.....	105
<b>APÊNDICE B – COMBUSTÃO DO ETANOL HIDRATADO.....</b>		<b>107</b>
B.1	REAÇÃO DE COMBUSTÃO DO ETANOL HIDRATADO.....	107

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Etapas de oxidação completa do gás metano.....	34
Figura 3.2 - Reação química do gás metano com oxigênio nascente.....	35
Figura 3.3 - Formação de aldeído a partir da oxidação do metanol.....	36
Figura 3.4 - Oxidação do formaldeído.....	37
Figura 3.5 - Oxidação do ácido metanóico a ácido carbônico e sua decomposição.....	37
Figura 3.6 - Etapas de oxidação completa do metano.....	39
Figura 3.7 - Reação química do gás etano com oxigênio nascente.....	39
Figura 3.8 - Formação de acetaldeído a partir da oxidação do etanol.....	41
Figura 3.9 - Oxidação do acetaldeído a ácido etanóico.....	42
Figura 3.10- Oxidação do ácido etanóico a dióxido de carbono e vapor d'água.....	42
Figura 3.11- Classificação dos álcoois, quanto à localização do grupo hidroxila (—OH).....	43
Figura 3.12- Produtos intermediários e finais da oxidação do etanol.....	44
Figura 3.13- Oxidação parcial ou branda do etanol.....	45
Figura 3.14- Carbono a ser atacado pelo oxigênio nascente.....	45
Figura 3.15- Estrutura do diol gêmeo.....	46
Figura 3.16- Grupo aldoxila.....	47
Figura 3.17- Decomposição da estrutura diol gêmeo produzindo um aldeído.....	47
Figura 3.18- Oxidação do acetaldeído a ácido etanóico.....	47

Figura 3.19- Oxidação do ácido etanóico a dióxido de carbono e vapor d'água.....	48
Figura 4.1 - Oxidação do metano a formaldeído.....	55
Figura 4.2 - Oxidação do etano a acetaldeído.....	67
Figura 4.3 - Oxidação do etanol a acetaldeído.....	72
Figura 5.1 - Variação com a temperatura do formaldeído formado a partir da oxidação do metano.....	82
Figura 5.2 - Variação com a temperatura do acetaldeído formado a partir da oxidação do etano.....	83
Figura 5.3 - Variação com a temperatura do acetaldeído formado a partir da oxidação do etanol.....	83
Figura 5.4 - Variação com a temperatura da concentração total de acetaldeído.....	84
Figura 5.5 - Variação com a temperatura da concentração total de aldeídos.....	85
Figura 5.6 - Relação entre as concentrações de formaldeído e metano na exaustão.....	86
Figura 5.7 - Relação entre as concentrações de acetaldeído e etanol na exaustão.....	87

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 - Características físico-químicas da gasolina e do etanol hidratado.....	3
Tabela 1.2 - Limites de emissões estabelecidas pelo PROCONVE.....	7
Tabela 1.3 - Proposta para limites de emissões das fases IV e V.....	8
Tabela 5.1 - Concentração de formaldeído a partir da oxidação do metano.....	80
Tabela 5.2 - Concentração de acetaldeído a partir da oxidação do etano.....	81
Tabela 5.3 - Concentração de acetaldeído a partir da oxidação do etanol.....	82
Tabela A.1 - Concentrações calculadas de metano no gás de exaustão. Coluna de fase estacionária polietileno glicol a 40°C.....	104
Tabela A.2 - Dados utilizados para o cálculo da concentração de metano no gás de exaustão.....	105
Tabela A.3 - Concentrações calculadas de etanol não queimado no gás de exaustão. Coluna de fase estacionária polietileno glicol a 40°C.....	105
Tabela A.4 - Dados utilizados para o cálculo da concentração de etanol não queimado no gás de exaustão.....	106

## NOMENCLATURA

$a...d$	- Coeficientes estequiométricos (gmol)
$A$	- Frequência ou fator pré-exponencial ( $\text{cm}^3/\text{gmol}\cdot\text{s}$ )
$CHO$	- Grupo funcional aldoxila (kmol)
$CH_2O$	- Formaldeído (kmol)
$C_2H_4O$	- Acetaldeído (kmol)
$CO$	- Monóxido de carbono (kmol)
$CO_2$	- Dióxido de carbono (kmol)
$d[HCHO]/dt$	- Taxa de oxidação de formaldeído ( $\text{gmol}/\text{cm}^3\cdot\text{s}$ )
$d[C_2H_4O]/dt$	- Taxa de oxidação de acetaldeído ( $\text{gmol}/\text{cm}^3\cdot\text{s}$ )
$E_A$	- Energia de ativação ( $\text{kJ}/\text{gmol}\cdot\text{s}$ )
$H_2$	- Gás hidrogênio (kmol)
$H$	- Hidrogênio monoatômico (kmol)
$HC$	- Hidrocarbonetos (kmol)
$H_2O$	- Vapor de água (kmol)
$k^+$	- Constante da reação direta (Adimensional)
$k^-$	- Constante da reação inversa (Adimensional)
$K$	- Constante de equilíbrio (Adimensional)
$K_c$	- Constante de equilíbrio em termos de concentração molar (Adimensional)
$K_p$	- Constante de equilíbrio em termos de pressão parcial (Adimensional)
$[M_a]$	- Concentração molar de reagente ( $\text{gmol}/\text{cm}^3$ )

$[M_b]$	- Concentração molar de reagente (gmol/cm <sup>3</sup> )
$[M_c]$	- Concentração molar de produto (gmol/cm <sup>3</sup> )
$[M_d]$	- Concentração molar de produto (gmol/cm <sup>3</sup> )
$MA_i$	- Massa atômica de um componente (kg/kmol)
$MM$	- Massa molecular (kg/kmol)
$MM_i$	- Massa molecular do gás na mistura (kg/kmol)
$N$	- Nitrogênio monoatômico (kmol)
$N$	- Rotação do motor (rev/min)
$n_t$	- Número de mols total dos gases de exaustão (gmol)
$NO_x$	- Óxidos de nitrogênio (kmol)
$nn_l$	- Taxa de formação de aldeídos (gmol/cm <sup>3</sup> .s)
$nn_t$	- Taxa de formação de gases de exaustão total (gmol/cm <sup>3</sup> .s)
$O$	- Oxigênio monoatômico (kmol)
$[O]$	- Oxigênio nascente (kmol)
$O_2$	- Gás oxigênio (kmol)
$OH$	- Grupo funcional hidroxila (kmol)
$P_i$	- Pressão do componente (KPa)
$P_m$	- Pressão da mistura (KPa)
$P^\circ$	- Pressão de referência (KPa)
$P_{pi}$	- Pressão parcial do gás na mistura (KPa)
$P_i$	- Pressão do componente gasoso (KPa)
$P_E$	- Pressão dos gases de exaustão (Pa)
$P_m$	- Pressão da mistura gasosa (KPa)
$P\%$	- Percentagem em massa da mistura (%)
$R$	- Constante universal dos gases (kJ/gmol • K)

$R^+$	- Taxa de reação direta (gmol/cm <sup>3</sup> . s)
$R^-$	- Taxa de reação inversa (gmol/cm <sup>3</sup> . s)
$TA_i$	- Teor em massa do elemento químico na mistura (kg)
$T_E$	- Temperatura dos gases de exaustão (K)
$T_x$	- Temperatura qualquer (K)
$V_C$	- Volume do cilindro do motor (cm <sup>3</sup> )
$V_{ist}$	- Velocidade instantânea (gmol/cm <sup>3</sup> . s)
$V_m$	- Velocidade média (gmol/cm <sup>3</sup> . s)
$V_{direta}$	- Velocidade direta da reação (gmol/cm <sup>3</sup> . s)
$V_{inversa}$	- Velocidade inversa da reação (gmol/cm <sup>3</sup> . s)
$\Delta V_{mist}$	- Variação do volume da mistura (litros)
$V_{mist}$	- Volume da mistura (litros)
$V_{comp}$	- Volume do componente (litros)
$V_i$	- Volume do componente gasoso (litros)
$V_m$	- Volume da mistura gasosa (litros)

### **Siglas**

AEHC	Álcool etílico hidratado combustível
AEAC	Álcool etílico anidro combustível
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CVS 75	Ciclo de condução do veículo usado na medição de emissões
DIC	Detector por ionização de chama
DNPH	Dinitrofenilhidrazina
ETBE	Etil t-butil éter
FID	Detector de Ionização por Chama

GSC	Cromatografia gás sólido
HCCI	Ignição por compressão e carga homogênea
HLPC	Cromatografia líquida de alta eficiência
IND	Analizador por absorção de raios infravermelhos não dispersos
IUPAC	International Union of Pure Applied Chemistry
LIF	Indução de Fluorescência Laser
MON	Motor Octane Number
NMHC	Hidrocarboneto excluído metano
PROCONVE	Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores
PMI	Ponto Morto Inferior
PMS	Ponto Morto Superior
OPEP	Organização dos Países Produtores de Petróleo

## SÍMBOLOS GREGOS

$\alpha_a \dots \alpha_d$	- Coeficientes estequiométricos
$\alpha_1 \dots \alpha_4$	- Coeficientes estequiométricos
$v_E$	- Volume específico do etanol ( $\text{m}^3/\text{kg mol}$ )
$\bar{v}_G$	- Volume específico da gasolina ( $\text{m}^3/\text{kg mol}$ )
$v_i$	- Volume percentual do componente na mistura (%)
$v_{Ri}$	- Coeficiente estequiométrico dos reagentes (Adimensional)
$v_{Pi}$	- Coeficiente estequiométrico dos produtos (Adimensional)
$\omega$	- Velocidade angular do ciclo (rad/s)
$\Delta t_{ciclo}$	- Tempo de cada ciclo do motor (s)

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1 PRÓLOGO

As primeiras décadas do século XX foram marcadas pela inovação e contínuo aprimoramento dos processos de conversão da energia em formas variadas de produção de trabalho. Neste período o conhecimento científico tecnológico permitiu a alimentação do sistema industrial em crescimento pelo petróleo, com os veículos automotores ocupando um espaço significativo na estrutura econômica mundial. Com o crescimento da utilização do transporte rodoviário a demanda pelo consumo de gasolina e óleo diesel, derivados do petróleo, aumentou consideravelmente. O Oriente Médio, possuindo grandes jazidas de petróleo, permitiu o abastecimento desse mercado cada vez mais promissor, contribuindo assim, com o crescimento econômico dos países produtores de petróleo no período precedente à Segunda Guerra Mundial.

O nome petróleo significa óleo da pedra, pois é encontrado, normalmente, impregnado entre os poros de determinadas rochas denominadas arenito, em camadas geológicas sedimentares no subsolo. O petróleo trata-se quimicamente de uma mistura complexa de hidrocarbonetos associada a pequenas quantidades de compostos contendo nitrogênio, oxigênio e enxofre. A teoria aceita atualmente sobre sua origem diz que o mesmo é um produto da decomposição lenta de pequenos seres marítimos, animais e vegetais, soterrados há, no mínimo, 10 milhões de anos, que sofreram no decorrer desse período a ação de bactérias, do calor e da pressão.

Na década 1960 começou a revelar-se as restrições da estrutura econômica mundial criada no século XX, pelo crescimento e consumo desordenado. Como o petróleo não é um recurso natural renovável ou obtido em curto prazo, a preocupação quanto à possibilidade de seu esgotamento, bem como a poluição provocada pela queima de seus derivados, geraram um problema político econômico nos países industrializados. Com o aumento da frota de veículos circulando nos grandes centros tornou-se necessário desenvolver estudos de controle de poluição ambiental provocada pela queima de combustíveis derivados do petróleo, principalmente em motores de combustão interna utilizados em veículos automotores. Estudos realizados em diversos países permitiram estabelecer níveis de emissões máximos permissíveis de monóxido de carbono ( $CO$ ), hidrocarbonetos ( $HC$ ) e óxidos de nitrogênio ( $NO_x$ ) regulados na exaustão dos veículos automotores.

O aumento no preço internacional do barril de petróleo, em 1973, provocado pelos países pertencentes à OPEP (Organização dos Países Produtores de Petróleo), aliado à constatação da possibilidade de esgotamento das jazidas de petróleo em um futuro próximo, provocou uma crise que ocorreu em um momento de grande consumo de derivados de petróleo. A crise mundial do petróleo obrigou diversos países a investirem em fontes de combustíveis alternativos para substituição em curto prazo dos combustíveis derivados do petróleo. Vários países começaram a utilizar o metanol processado a partir do gás metano como fonte alternativa, em pequenas escalas.

A política energética brasileira para a investigação de combustíveis alternativos para substituição da gasolina, derivado do petróleo, criou o programa Proálcool, com uma grande infra-estrutura de produção e distribuição do álcool etílico hidratado combustível (AEHC), o etanol. Desde 1925 o mundo conhecia a

possibilidade de utilização do álcool como combustível, porém, como a gasolina era abundante e os preços do petróleo atrativos, não houve interesse no aperfeiçoamento desta tecnologia. Entre 1977 e 1979 houve uma expansão na produção de etanol e cana-de-açúcar, vegetal escolhido para a produção do álcool no Brasil. As facilidades territoriais, o clima propício para a cultura da cana-de-açúcar e o domínio da tecnologia fizeram do etanol um combustível tipicamente brasileiro.

Tabela 1.1 – Características físico-químicas da gasolina e do etanol hidratado.

<b>PARÂMETROS (VALORES MÉDIOS)</b>	<b>GASOLINA COM 22% DE AEAC</b>	<b>ETANOL HIDRATADO (93,2 INPM)</b>
Densidade absoluta (kg/l)	0,74	0,81
Poder calorífico inferior (kcal/kg)	9400	5970
Relação A/F estequiométrica	13,07:1	8,70:1
Estrutura química	$C_{6,39}H_{13,60}O_{0,61}^*$	$C_2H_{6,16}O_{1,08}^*$
Teor de carbono (% massa)	76,7	50,59
Teor de hidrogênio (% massa)	13,6	12,98
Teor de oxigênio (% massa)	9,7	36,42
Teor de enxofre (% massa)	0,09	0
Temperatura de auto-ignição (°C)	400	420
Ponto de ebulição (°C)	40 a 220	78
Calor latente de vaporização (kcal/kg)	105	237
Octagem RON	-	106
Octagem MON	80	87
Pressão de vapor (bar)	27,5	29
Razão de compressão	8 a 10,5:1	10,5 a 13:1
Velocidade da chama laminar (m/s)	0,30*	0,42*

\* Valores típicos

O álcool etílico hidratado combustível (AEHC) é um composto orgânico com características físico-químicas próprias (Tab. 1.1). O etanol retira uma quantidade de calor da vizinhança duas vezes maior que a gasolina, devido ao seu calor latente de vaporização ser superior ao da gasolina (Tab. 1.1). A baixas temperaturas, esta característica dificulta a partida dos motores movidos a etanol. Sua combustão e o teor de emissões de monóxido de carbono ( $CO$ ), hidrocarbonetos ( $HC$ ), óxidos de nitrogênio ( $NO_x$ ) e aldeídos regulados na exaustão são diferentes da gasolina. A combustão do álcool etílico em motores de combustão interna, quando não é completa, libera na exaustão concentrações mais elevadas de aldeídos e álcoois, com características tóxicas nocivas aos seres vivos e intensa atividade fotoquímica.

Os aldeídos são compostos orgânicos altamente reativos, caracterizados pelo grupo funcional aldoxila ( $CHO$ ), também denominado radical formila ou metanoíla. Suas moléculas são polares devido à geometria do grupo aldoxila e não fazem pontes de hidrogênio entre si, mas podem fazer com as moléculas de água. Por isso, os aldeídos com até quatro carbonos em sua cadeia são solúveis nesse meio. Os aldeídos que possuem 1 e 2 carbonos são gases à temperatura e pressão ambientes; os seguintes são líquidos e apenas os que possuem um número muito grande de carbonos são sólidos. Os aldeídos mais simples são menos densos que a água. Entre diversos tipos de aldeídos existentes, somente os que são encontrados no estado gasoso são considerados poluentes nos motores de combustão interna: o metanal ou formaldeído ( $CH_2O$ ) e o etanal ou acetaldeído ( $C_2H_4O$ ), que possuem cheiro forte e desagradável. O formaldeído é utilizado em mistura com 60% de água para conservar tecidos animais e vegetais em laboratório. É também empregado como desinfetante e na fabricação de explosivos, plásticos e resinas. O acetaldeído é utilizado na fabricação de medicamentos e inseticidas. É também o principal

responsável pela dor de cabeça (ressaca) que algumas bebidas causam. Nos motores que utilizam o metanol como combustível, entre os aldeídos emitidos o de maior concentração é o formaldeído e, nos motores que utilizam etanol, o acetaldeído é predominante.

## 1.2 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é a construção de um modelo numérico para estimar a concentração de aldeídos a partir da oxidação de hidrocarbonetos e etanol e a investigação da origem da formação de aldeídos em motores de combustão interna . Os objetivos precípuos deste trabalho são:

- Estabelecer as correlações para modelagem matemática da formação de formaldeído e acetaldeído em motores de combustão interna a partir da teoria de formação de aldeídos.
- Construir um modelo matemático para estimar a concentração de formaldeído e acetaldeído na exaustão de motores de combustão interna
- Verificar a influência da temperatura do gás de exaustão na formação de aldeídos, formaldeído e acetaldeído.
- Investigar a concentração de aldeídos a partir da concentração de hidrocarbonetos e álcool nos gases de exaustão.
- Verificar a influência do metano, etano e etanol nas emissões de aldeídos a partir da oxidação destes compostos.

### 1.3 JUSTIFICATIVA

Para manter uma convivência harmoniosa com a natureza é necessário o controle dos níveis de poluição do meio ambiente causados pelas máquinas construídas pelo homem. Todo composto projetado à atmosfera terrestre nocivo aos seres vivos é considerado gás tóxico. Para os motores de combustão interna, os poluentes controlados são o monóxido de carbono ( $CO$ ), hidrocarbonetos ( $HC$ ), óxidos de nitrogênio ( $NO_x$ ) e aldeídos ( $CHO$ ). Particularmente nos motores de combustão interna que utilizam o álcool etílico hidratado como combustível operante, a concentração de aldeídos na exaustão atinge níveis relevantes para seu controle.

Estudos e pesquisas direcionadas ao processo de formação dos gases de emissões nos motores de combustão interna foram intensificados nas últimas décadas para se conseguir menores concentrações na exaustão. Grande parte das pesquisas existentes são voltadas ao estudo das emissões de monóxido de carbono ( $CO$ ), hidrocarbonetos ( $HC$ ) e óxidos de nitrogênio ( $NO_x$ ). Os aldeídos, por sua vez, são foco de estudos relativamente recentes, devido ao curto tempo da utilização de combustíveis alternativos, como o álcool etílico hidratado, para os motores de combustão interna. As emissões de aldeídos apresentam concentrações maiores para os álcoois em relação à gasolina devido à presença do grupo funcional hidroxila ( $OH$ ) nas suas moléculas.

Em vários países existem órgãos especializados para estabelecer os limites máximos aceitáveis de poluentes regulados na exaustão dos motores de combustão interna. No Brasil, o controle de emissões de poluentes regulados na exaustão de motores de combustão interna iniciou-se com a institucionalização do PROCONVE – Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores – em 1986,

através da resolução do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) de número 18/86, que estabeleceu limites para veículos automotores. O Brasil utiliza combustíveis exclusivos, etanol hidratado e gasolina mais 20% de etanol anidro, que produzem aldeídos como poluentes singulares. Os aldeídos aparecem nas etapas intermediárias da oxidação de álcoois e hidrocarbonetos nos motores de combustão interna e os seus limites máximos foram introduzidos apenas a partir de 1992. A evolução dos limites de emissões do PROCONVE no Brasil é mostrado nas Tabs. 1.2 e 1.3. Os novos limites induzem a maiores investimentos e desenvolvimento tecnológico dos veículos, principalmente para atender aos limites de hidrocarbonetos excluído metano (NMHC) e aldeídos.

Tabela 1.2 – Limites de emissões estabelecidas pelo PROCONVE.

POLUENTES	FASE I 01/06/1988	FASE II 01/01/1992	FASE III 01/01/1997
CO	24,0 g/km	12,0 g/km	2,0 g/km
HC	2,1 g/km	1,2 g/km	0,3 g/km
NO <sub>x</sub>	2,0 g/km	1,4 g/km	0,6 g/km
CO em marcha lenta	3%	2,5%	0,5%
Emissões evaporativas	6 g/teste	6 g/teste	6 g/teste
Aldeídos	Valores típicos	0,150g/km	0,030 g/km

Tabela 1.3 – Proposta para limites de emissões das Fases IV e V.

FASE	Ano	Veículos Vendidos	POLUENTES (g/km)					Evaporativas (g/teste)
			CO	HC	NMHC	NO <sub>x</sub>	Aldeídos	
IV	2005	40%	2,00	0,30*	0,16	0,25	0,03	2,00
	2006	70%						
	2007	100%						
V	2008	40%	2,00	0,30*	0,05	0,12	0,02	2,00
	2009	70%						
	2010	100%						

\* Aplicáveis somente em veículos movidos a GNV (Gás Natural Veicular)

Para os poluentes monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos (HC) e óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>), dispõe-se de modernos equipamentos que permitem sua quantificação em tempo real durante os testes veiculares padronizados pelos fabricantes. Porém, para os poluentes ditos “não convencionais”, como os aldeídos, não se dispõe de recursos padronizados para análise em tempo real. Os equipamentos e métodos utilizados atualmente para determinar as concentrações de aldeídos e álcool não queimado exigem que as amostras do gás de exaustão sejam coletadas, condicionadas e armazenadas antes de serem analisadas, impedindo sua determinação em tempo real. A investigação de metodologias de análise direta de aldeídos é, portanto, de grande interesse científico.

As emissões de aldeídos são relativamente pouco estudadas e seu processo de formação não é completamente compreendido. A literatura dedicada a este tema é recente e limitada, provavelmente devido ao fato deste poluente ainda não

despertar muito interesse em países de altos investimentos em pesquisas por não utilizarem álcool como combustível. O conhecimento do seu processo de formação é fundamental para determinar as variações dos níveis de sua emissão em função de parâmetros geométricos e de funcionamento do motor, permitindo os ajustes corretos do seu sistema de gerenciamento. Assim, consegue-se definir a melhor região de trabalho do motor para o menor nível de emissões de aldeídos, ao mesmo tempo atentando para evitar perda de desempenho. O desenvolvimento e aplicação de modelos numéricos possibilitam a redução de custos neste processo de otimização.

#### **1.4 ESCOPO DA DISSERTAÇÃO**

O Capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica sobre os mecanismos de formação de aldeídos, métodos de medição e o estado da arte sobre os métodos de controle.

O Capítulo 3 faz uma explanação detalhada da formação de aldeídos indicando o mecanismo cinético que ocorre nas etapas de oxidação de hidrocarbonetos e álcoois no processo de combustão.

No Capítulo 4 é descrita a modelagem matemática da formação de aldeídos após o processo de combustão nos motores de ignição por centelha a partir da oxidação de hidrocarbonetos e etanol na região pós frente de chama.

Os resultados obtidos pela modelagem matemática e a verificação das tendências observadas com dados experimentais disponíveis na literatura e, as discussões pertinentes são sumarizados no Capítulo 5.

As conclusões obtidas nesta pesquisa são apresentadas no Capítulo 6, complementadas por sugestões para trabalhos futuros.

No Apêndice A são apresentados os dados de entrada para a simulação da modelagem matemática obtidos experimentalmente por Zárante (2007).

No Apêndice B é apresentado a equação de combustão completa do etanol hidratado com balanço de massa dos compostos.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 TEORIA DE FORMAÇÃO DE ALDEÍDOS

Formaldeídos são encontrados nos gases não queimados no interior do cilindro, sob condições de detonação (Withrow e Rasswuller, 1934). Estes gases não são responsáveis pela exaustão de aldeídos, por serem consumidos pela frente de chama no decorrer da combustão. Estudos computacionais conduzidos por Browning e Pefley (1979) indicam que os aldeídos não sobrevivem nos gases queimados durante a combustão no interior do cilindro. Os aldeídos na exaustão são formados como espécies intermediárias da oxidação do metanol não queimado após a combustão.

Existem várias razões para a existência de combustível não queimado na câmara de combustão do motor (Kim et al, 1976). Uma das principais razões é o fato da chama não conseguir alcançar a mistura não queimada que se armazena nas fendas formadas na câmara de combustão, especialmente as que se encontram entre o conjunto pistão-anéis de segmento e as paredes do cilindro. Outra razão é a mistura não queimada que se armazena nas paredes frias da câmara, onde a frente de chama se extingue. Ainda, parte do combustível admitido não consegue vaporizar-se antes da frente de chama. Sua vaporização ocorre após a combustão, com o aumento de pressão e temperatura, não participando do processo normal de combustão (Sodré, 1999). O fenômeno de absorção de combustível da mistura não queimada pelo óleo lubrificante da parede do cilindro com seu subsequente

desprendimento para os gases queimados é também apontado como um importante mecanismo de formação de hidrocarbonetos não queimados (Sodré, 1997).

Browning e Pefley (1977a; 1977b) usaram um detalhado mecanismo de reação cinética para estudar a formação de aldeídos na região de gases não queimados próximo às paredes da câmara de combustão sob várias condições. Verificaram que os aldeídos aumentam no momento da extinção da chama, embora esta concentração não corresponda às encontradas nas medições na exaustão. Estudos em um reator de fluxo mostraram que a formação de aldeídos se inicia após o final da combustão. Em estudos subsequentes, Browning e Pefley (1979) mostraram que a formação de aldeídos não estava completamente contabilizada na fase final de combustão, quando a difusão da chama removeu a maior parte do combustível não queimado numa razão rápida, sem formação significativa de aldeídos. A formação de aldeídos durante a exaustão foi examinada analiticamente (Browning e Pefley, 1980) para uma variedade de condições de operação do motor, incluindo variação da razão de equivalência da mistura, razão de compressão, ângulo de ignição e velocidade de rotação.

Ito e Yano (1980) descrevem outro modelo de cinética química para explicar o mecanismo inicial de formação de aldeídos nos motores com ignição por centelha movidos a metanol. O modelo inclui a reação  $NO + NO_2 + OH$ , que se tornou importante em um sistema de exaustão contendo uma grande quantidade de  $NO_x$  em uma faixa de temperatura relativamente baixa, entre 600 e 1000 K (237 e 727°C). O modelo também foi validado por experimentos em um tubo reator aquecido adaptado à porta de exaustão. Resultados computados da concentração do metanol não queimado e formaldeído compararam bem com as medições no tubo reator sob várias condições de temperatura e tempo de exposição. Metanol foi

encontrado em oxidação com o aumento na temperatura e sua concentração diminuiu com o aumento do tempo de exposição. Os níveis de formaldeído cresceram quando as oxidações do metanol não queimado progrediram e chegaram a um valor mínimo com o aumento do tempo de exposição do metanol no reator.

Särner et al (2005) fizeram um estudo de registro de imagens simultâneas de formaldeído por indução de fluorescência laser (LIF). Executaram na linha do combustível em um motor de injeção direta HCCI medidas de LIF simultâneas de formaldeído e tolueno para investigar a possibilidade de usar formaldeído como investigador de combustível surgindo naturalmente depois das reações a baixas temperaturas. Foram feitas medidas com injeção inicial e final a -35 e -250 CAD, respectivamente. Misturas de n-heptano e isooctano foram usadas como combustível e tolueno como investigador fluorescente.

Formaldeído é formado nas reações a baixas temperaturas anteriores à combustão principal e permanece na câmara até ser consumido pela chama (Särner et al, 2005). A posição do ângulo de manivela à qual foram executadas medidas foi alterada para cobrir o ciclo de combustão inteiro. As imagens de medida mostram distribuições instantâneas de tolueno e formaldeído respectivamente. Imagens de ambos no começo e durante a injeção e todos os graus de ângulo de manivela mostram a boa semelhança de espaço entre a área do tolueno e área de formaldeído. Verificou-se que o formaldeído é uma possível alternativa como investigador de combustíveis por permitir a visualização de combustíveis que caracterizam reações a baixas temperaturas em combustão de HCCI. A formação de formaldeído acontece por reações a baixas temperaturas (LTR) em uma fase inicial do processo de combustão. Este é consumido, então, depois no processo de combustão. Conseqüentemente, formaldeído pode ser usado como um indicador da

primeira fase de combustão e um marcador para zonas de reações a baixas temperaturas.

Como combustíveis de substituição à gasolina foram investigadas misturas de componentes bem caracterizados, como, por exemplo, isooctano, 3-pentanona e 3-hexanona introduzida por Han et al (2002). O trabalho apresentado indica que aqueles combustíveis mais pesados com pontos de ebulição mais altos para os quais nenhum investigador satisfatório existe, pode ser localizado utilizando a presença natural de formaldeído. Dado que a mistura de combustível/ar está sujeita à temperatura suficientemente alta que este método também poderia ser uma aproximação promissora para outros modos de combustão, por exemplo em motores diesel, como verificou Hildingsson et al (2005).

Sluder et al (2004) estudaram os gases de exaustão em regimes de combustão caracterizada por investigações simultâneas de emissões de baixo-NO<sub>x</sub> e baixo-PM em um motor diesel de 1.7 litros. Utilizando HPLC para análise de aldeídos verificaram que as emissões de aldeídos diminuiram inicialmente com o aumento da taxa de EGR. A razão para esta diminuição não foi apresentada. Uma possível explicação é que os aldeídos começaram a aderir às emissões de particulados crescentes que os preveniram de ser apanhado nos cartuchos de DNPH para análise. Também foi notado que as emissões dos aldeídos de pesos moleculares mais altos não caíram como esses de acetaldeído e formaldeído. As emissões de aldeídos aumentaram no motor para o regime de combustão de baixo-NO<sub>x</sub>, baixo-PM. Este aumento foi particularmente dramático para formaldeído e acetaldeído, mas também foi observado para benzaldeído, propinaldeído, e acroleína. O aumento rápido em produtos de oxidação parcial é um sinal claro que

fenômenos de combustão diferentes estão acontecendo. Altas emissões de aldeído seriam consistentes com um regime de combustão de baixa temperatura.

A oxidação de etano foi estudada por Hunter e Litzinger (1995) experimentalmente em um regime de temperatura intermediária abaixo das condições utilizadas em um reator de fluxo. Foram obtidos perfis de espécie para  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_2O$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_2H_4O$ , e  $CH_3CHO$  a pressões de 3, 6, e 10 atm para temperaturas que variam de 915 a 966 K utilizando uma relação de equivalência constante de 0.2 (em ar). Para modelar os dados foi desenvolvido um modelo de cinética química detalhado para oxidação de etano. Este modelo foi ampliado para incluir reações que ocorrem a baixa temperatura e a pressões elevadas conforme ocorre no reator de fluxo. A expansão do mecanismo consiste em 277 reações elementares e contém 47 espécies. Os resultados indicam que  $HO_2$  são de importância primária no regime estudado, controlando a formação de muitos dos produtos intermediários observados inclusive os aldeídos e óxido de etileno. Os resultados também apontam a importância de investigação continuada das reações de  $HO_2$  com  $C_2H_6$ ,  $C_2H_5$ , e  $C_2H_4$  para avançar na compreensão da oxidação de etano no regime de temperatura intermediária.

McEnally e Pfefferle (2004) estudaram o processo de decomposição de combustíveis hidrocarbonetos oxigenados. Pesquisaram hidrocarbonetos de  $C_1$  a  $C_{12}$  átomos de carbono em suas moléculas, utilizando quatro isômeros do butanol e dois isômeros de butano, verificaram a taxa de decomposição das misturas e, dois conjuntos simples de cálculos de cinética química indicaram que o processo de decomposição é a dissociação unimolecular e não abstração de átomos de hidrogênio das moléculas. Dois caminhos de dissociação foram decisivos: quatro centros de eliminação de  $H_2O$  para produzir butano e a fissão de C – C seguido pela

cisão dos radicais  $\beta$  para produzir alquenos, aldeídos e cetonas. A eliminação de quatro centros é dominante para produzir *terc*-butanol, enquanto a fissão de C – C foi dominante para outros butanóis e butanos. Os butanóis produziram concentrações mais altas de aldeídos e cetonas do que os butanos, o que indica que aldeídos e cetonas são produtos de combustíveis oxigenados.

## 2.2 UTILIZAÇÃO DE ADITIVOS COMO MÉTODO DE CONTROLE PARA EMISSÕES DE ALDEÍDOS

Testes em um motor monocilindro demonstraram que a adição de anilina ao álcool hidratado combustível inibe significativamente a formação de aldeídos (Ayyasamy et al, 1981). Porém, a queima incompleta de anilina pode resultar em um aumento indesejável de componentes aromáticos na exaustão. A adição de anilina ao álcool não deve ser recomendada se não houver segurança na reação completa da anilina no cilindro do motor, verificando a inexistência deste composto na exaustão. A anilina ( $C_6H_5NH_2$ ) é um composto orgânico aromático com nitrogênio na superfície da molécula. A adição deste composto no combustível aumenta os níveis de  $NO_x$ , embora este aumento possa ser desprezível. Além disso, deve-se considerar o aumento da temperatura da combustão com a adição de anilina, para efeitos do surgimento de detonação.

De acordo com Ayyasamy et al (1981), a mistura de água ao álcool é um método eficaz para a redução de emissões de aldeídos e  $NO_x$ . A adição de 5%, 10% e 15% de água no metanol, em volume, resultou em uma redução progressiva de emissão de aldeídos. A emissão de hidrocarbonetos foi invariável até a quantidade

adicionada de 10% em volume de água, mas aumentou acentuadamente com a adição de 15% em volume. Ocorreu também uma progressiva perda de potência com a adição de água. É provável que a adição de água no metanol possa influenciar o ambiente termocinético predominante dentro do cilindro do motor, de modo desfavorável às reações de formação de aldeídos. A adição de água reduz a tendência de detonação e interrompe drasticamente as reações de aldeídos na evaporação de combustível não queimado nas paredes dos cilindros após a produção da centelha (Withrow e Rasswuller, 1934). Estes resultados são contraditórios com os obtidos por Pischinger e Kramer (1979), que trabalharam em duas diferentes configurações de câmara de combustão. Em ambas as configurações, um aumento de 4 a 10% em volume de água no metanol produziu uma elevação das emissões de aldeídos, especialmente sob condições próximas à razão estequiométrica da mistura combustível/ar.

Silva e Sodré (2000) estudaram o uso de aditivo MTBE (Metil – t-butil – éter) para veículos que utilizam etanol como combustível para melhorar a partida a frio desses motores. Verificaram que a adição de MTBE ao etanol permite uma boa partida dos motores até -6°C com uma redução significativa nas emissões de hidrocarbonetos (11 a 26%), óxidos de nitrogênio (4 a 6%) e aldeídos (8 a 29%), porém um acréscimo significativo nos níveis de emissões de monóxido de carbono (73 a 98%), comparados com o etanol puro. Para medição dos níveis de emissões foram realizados dois testes utilizando etanol puro com um sistema auxiliar de injeção de gasolina para partida a frio e, etanol com mistura de MTBE.

Hori e Oguchi (2004) estudaram a viabilidade de utilização de uréia em veículos comerciais industriais com o objetivo de reduzir as emissões de poluentes. Os sistemas desenvolvidos foram avaliados na estrada. Os resultados mostraram

que as emissões de aldeídos apresentaram um nível baixo com o uso do catalisador de oxidação, abaixo do apresentado por um motor diesel básico, quando nenhum catalisador de oxidação é usado.

### **2.3 INFLUÊNCIA DE PARÂMETROS GEOMÉTRICOS E DE OPERAÇÃO DO MOTOR SOBRE OS ALDEÍDOS**

Variações na razão combustível-ar influenciam essencialmente a concentração de oxigênio e a temperatura dos gases na exaustão, sendo ambos potencialmente importantes para as reações de aldeídos. Observou-se que em torno da razão combustível/ar estequiométrica, a alta temperatura da combustão produz uma quantidade mínima de aldeídos (Ayyasamy et al, 1979). A velocidade da chama é máxima sob condições próximas à razão estequiométrica, otimizando a combustão e reduzindo os efeitos de extinção da chama no interior da câmara de combustão e próximo às paredes. O nível de concentração de aldeído aumenta quando a mistura se torna muito rica ou muito pobre.

Analisando os efeitos da razão de compressão, Bernhardt (1977) verificou que as emissões de aldeídos diminuíram à medida que a razão de compressão era elevada. Os efeitos da razão de compressão sobre as emissões de aldeídos foram também pesquisadas por Brinckman (1977), utilizando etanol como combustível. Durante toda a faixa estudada, as emissões de aldeídos cresceram com o aumento da razão de compressão. O principal motivo para este aumento nas emissões de aldeídos foi a redução da temperatura de exaustão, como consequência da combustão mais rápida que ocorre com razões de compressão elevadas. De acordo

com Pischinger e Kramer (1979), a influência da razão de compressão nos aldeídos não é uniforme. Para misturas pobres, a concentração de aldeídos sempre aumenta com a elevação da razão de compressão. A oxidação parcial do combustível não queimado encontrado no duto de exaustão é mais completa em altas temperaturas e baixa razão de compressão (Yano, 1980).

Ayyasamy et al (1981) verificaram um aumento no nível das emissões de aldeídos quando o ângulo de avanço foi retardado, utilizando metanol como combustível operante. Com a utilização da gasolina, os autores não observaram mudanças significativas nas emissões de aldeídos com a variação do ângulo de avanço. Estes resultados concordam com os de Pischinger e Kramer (1979). Com o retardo da centelha, menos tempo é destinado para completar a combustão, podendo torná-la incompleta. A combustão incompleta contribui para o aumento das emissões de aldeídos (Ayyasamy et al, 1981).

Amaral e Sodré (2001) estudaram os efeitos de parâmetros geométricos do motor nas emissões de aldeídos. Investigaram a variação das aberturas das válvulas de admissão e exaustão, razão de compressão e espaçamento entre os eletrodos da vela de ignição através de experimentos em um veículo com motor de 1.0 litro movido a etanol. Verificaram que razões de compressão mais elevadas reduzem simultaneamente as emissões de monóxido de carbono e hidrocarbonetos, enquanto mantêm inalterado os níveis emitidos de óxidos de nitrogênio. Outros estudos realizados por Amaral e Sodré (2002) relataram os efeitos dos seguintes parâmetros de operação do motor nas emissões de aldeídos: razão de equivalência da mistura, ar adicional utilizado nas desacelerações, interrupção de combustível nas desacelerações e velocidade de troca de marcha. Concluíram que uma redução nas

emissões de aldeídos pode ser alcançada para trocas de marcha a velocidades mais baixas e para utilização de misturas combustível-ar mais ricas.

Testes de emissões com metanol e etanol mostram redução na concentração de  $NO_x$  quando comparados com a gasolina, enquanto as emissões de  $CO$  e  $HC$  mantêm-se inalteradas. Porém, as emissões de aldeídos aumentam de 2 até 10 vezes (Huang et al, 1998; Sales e Sodré, 2003).

Carroll et al (1990) verificaram as emissões produzidas por um motor protótipo diesel de um ônibus urbano utilizando misturas de metanol e etanol como combustível alternativo. Utilizando várias configurações e misturas de álcoois, mediram aldeídos e outros poluentes. Verificaram que os limites de emissões para as maiores quantidades volumétricas de álcool produzem concentrações de aldeídos, acetaldeído e formaldeído, acima do permitido pelas leis federais de controle de emissões, principalmente nas partidas a frio. Utilizando 100% em volume de etanol verificou concentração somente de formaldeído e outros poluentes, não havendo quantidades mensuráveis de acetaldeídos. Para outras concentrações verificou-se concentração destes dois aldeídos em quantidades relevantes.

## **2.4 MISTURAS DE ÁLCOOL E GASOLINA**

A influência da mistura de etanol à gasolina comercial utilizada em motores de injeção direta de carga estratificada, foi investigada por Sandquist et al (2001). Verificaram que a adição de etanol, em pequenas concentrações volumétricas, na gasolina comercial não provoca alterações significativas nas emissões de poluentes como hidrocarbonetos, monóxidos de carbono e óxidos de nitrogênio, porém as

emissões de aldeídos elevam-se de 2 a 3 vezes quando se adiciona pelo menos 5% de etanol à gasolina. Os testes foram realizados com gasolina pura e misturas de 5, 10 e 15% em quantidades volumétricas de álcool à gasolina, fazendo coletas para medições antes e depois do catalisador instalado no duto de exaustão do veículo.

Hirota et al (1990) pesquisaram e desenvolveram a utilização de combustível flexível para um motor de produção usando um sensor eletrostático de combustível para medir a concentração de metanol no combustível. Investigaram e compararam as emissões de aldeídos para gasolina pura, designada no trabalho por M0, e gasolina misturada com metanol, designada por M85. Os resultados demonstraram um aumento nas emissões de formaldeídos na utilização do combustível M85 e uma ligeira redução na emissão de poluentes como monóxido de carbono e óxidos de nitrogênio. Os autores concluíram que a utilização de metanol em concentrações baixas reduz as emissões de alguns poluentes porém aumenta a emissão de aldeídos, o que representa um problema para a utilização do motor sem catalisador.

Aubin e Smith (2001) verificaram as emissões de poluentes na utilização de mistura de 85% em volume de etanol com 15% de gasolina, designada como E85, em trabalho realizado por diversas universidades. Os testes foram realizados conforme o ciclo padrão de emissões FTP-75 em uma caminhonete com motor de oito cilindros. Equipes de várias universidades foram convidadas para a realização dos testes de emissões e performance do veículo utilizando o combustível E85. Cada equipe realizou os testes modificando parâmetros de funcionamento do motor a fim de propor a melhor performance nos níveis de emissões na partida a frio e em regime permanente, com o motor a uma temperatura estabilizada. Os resultados obtidos de todas as equipes levaram a uma conclusão comum: os níveis de aldeídos para motores que utilizam etanol como combustível são elevados e necessitam de

um conversor catalítico para redução de suas emissões. Os resultados demonstram que, com a utilização do etanol como combustível, a concentração de acetaldeído na exaustão é muito superior à concentração de formaldeído.

Quissek et al (1992) investigaram a utilização de etanol em motores 1.3L, 1.6L e 2.0L empregados em veículos de passageiros para o mercado brasileiro. Verificaram diversos parâmetros e performance, principalmente as emissões de poluentes na exaustão. Avaliaram que, para o controle de aldeídos, a utilização de um catalisador de três vias é uma solução viável, porém, pode não ser eficaz caso o mesmo seja localizado muito afastado do motor.

Hirota et al (1990) pesquisaram o desenvolvimento de combustíveis flexíveis para veículos de produção. Utilizando um sensor do tipo eletrostático para medir a concentração de metanol no combustível, o sistema do motor foi projetado para utilizar uma variedade grande de combustíveis de M85 a M0 (gasolina). O uso de M85 como combustível apresenta resultados crescentes para aldeídos em comparação com os resultados pronunciados para a gasolina (M0).

Com amostras de gás coletadas diretamente do tubo de exaustão sem um catalisador, verificou-se a emissão de formaldeído de aproximadamente 200 ppm durante a partida a frio do motor (Hirota et al, 1990). Depois que o motor atingiu a temperatura de estabilidade, o nível se reduziu para cerca de 100 ppm. Mais formaldeído foi emitido com a diminuição da velocidade do motor. Com um catalisador velho no teste de durabilidade formaldeído não foi descoberto durante a fase inicial do motor ocioso. Foi conjecturado que o aldeído era absorvido pelo catalisador. Uma vez a reação catalítica foi iniciada, o nível de formaldeído diminuiu rapidamente. Estes resultados sugerem que a redução das emissões de aldeídos

durante a primeira fase do ciclo é um fator decisivo para obter um nível mais baixo de emissão de aldeído no modo de teste FTP-75.

Vicentini e Kronberger (2005) compararam o desempenho de dois veículos de combustível flexível (utiliza misturas gasolina-etanol hidratado em qualquer proporção) e modelos semelhantes projetados para uso somente de gasolina. A avaliação foi baseada nos efeitos da tecnologia flex para dirigibilidade, desempenho e recuperação na velocidade do veículo, gases de emissões na exaustão (*THC*, *CO*, *NO<sub>x</sub>* e aldeídos), economia de combustível e custos de manutenção. Os autores verificaram que as emissões de formaldeído e acetaldeído para o motor flex aumenta em grande proporção com o aumento no conteúdo de etanol hidratado no tanque de combustível, até dez vezes mais alto que o veículo operando com gasolina padrão. Baseado nos resultados de estudo, concluíram que a tecnologia de combustível flex alcança desempenho satisfatório e boa dirigibilidade com combustíveis nacionais. Porém, o elevado índice de emissão de aldeídos deve ser reavaliado no que diz respeito ao impacto ambiental da qualidade do ar causado nos grandes centros.

## **2.5 MÉTODOS DE MEDIÇÃO DE ALDEÍDOS**

Swarin et al (1992) estudaram métodos analíticos para determinação individual de aldeídos e cetonas por cromatografia líquida e álcoois por cromatografia gasosa. Os estudos são baseados na utilização de 2,4-dinitrofenilhidrazina (DNPH) como o reagente de derivação para a coleta e subsequente análise de aldeídos e cetonas por cromatografia líquida de alta

performance (HPLC). O reagente é utilizado em colisores para coleta de aldeídos e cetonas nos gases de emissões no duto de exaustão e posterior análise em HPLC. Concluíram que formaldeído não produz uma resposta de FID, mas os aldeídos restantes e cetonas incluídas na análise poderiam ser analisados pela técnica de Cromatografia Gasosa (GC) se a concentração na amostra for suficientemente grande.

Sá et al (2004) desenvolveram um programa de estudo de modelagem estatística para prever as emissões de poluentes de veículos automotores do ciclo Otto, em função da composição da gasolina utilizada. Os parâmetros de composição considerados foram temperatura 90% de ASTM D-86 destilação (T90%), aromáticos, olefinas e conteúdos de MTBE. Verificaram que a emissão total de hidrocarboneto (*THC*) foi reduzida pela presença de MTBE e elevado para T90% e aromáticos e olefinas reduzidos individualmente. Emissões de *CO* foram reduzidas ao somar MTBE mas foi elevado quando foram reduzidos para T90%. Emissões de *NO<sub>x</sub>* também foram reduzidas e, aromáticos e olefinas aumentaram. Não foi possível obter um modelo estatístico de emissão significativa para aldeídos.

Knapp et al (2003) estudaram os efeitos do verão e do inverno nas emissões de veículos. Emissões reguladas, PM<sub>10</sub>, PM carbonado, aldeídos e cetonas foram medidos para todos os testes. Oito veículos a diesel e cento e trinta e cinco veículos a gasolina foram testados pelo inverno. Destes, 120 foram testados no verão e no inverno. As taxas de emissão de formaldeído dominam todos os três conjuntos de veículos, com a taxa comum mais alta para os veículos a diesel e a mais baixa para os veículos a gasolina comum no verão. As taxas de emissão de formaldeído tiveram uma variação muito ampla, de 0.01 a 211 *mg/milha* para os veículos a gasolina, enquanto variaram de 9.2 a 52.2 *mg/milha* para os veículos a diesel.

Semelhantemente, emissões de acetaldeído variaram de 0.01 a 22.3 *mg/milha* para os veículos a gasolina e de 2.6 a 8.0 para os veículos a diesel.

Merritt et al (2005) fizeram um estudo de comparação de emissões reguladas e não reguladas na exaustão de máquinas fora de estrada com motores diesel operando com misturas de etanol e diesel. Utilizaram dois combustíveis diesel (400ppm de enxofre) e três misturas etanol-diesel com 7.7%, 10% e 15% de etanol, respectivamente. Foram usados três modelos diferentes de motores diesel fora de estrada de 6,8, 8,1, e 12,5 litros de volume de deslocamento, cada um com o sistema de injeção de combustível diferente. Foram executadas análises em 8 modos de teste para quantificar hidrocarbonetos individuais, aldeídos, cetonas, álcool, hidrocarboneto aromático polinuclear (PAH), 1-nitropireno, e fração orgânica solúvel (SOF) de particulados. Concentração de etanol crescente conduziu a emissões mais altas de acetaldeído (aumentos que variam de 27 a 139%).

Merritt e Netemeyer (2005) estudaram e avaliaram as emissões na queima de combustíveis de três motores fora de estrada pequenos de 19 kW operando com dois combustíveis desenvolvidos e um combustível de referência. Os dois combustíveis foram formulados para remover benzeno completamente, reduzindo enxofre, e o terceiro incluiu uma proporção significativa de éter terc-butil de etil (ETBE). Os resultados demonstrados para os três motores indicaram reduções de emissões em hidrocarboneto totais (*HC*), monóxido de carbono (*CO*), benzeno, e 1,3-butadieno para o combustível oxigenado, e reduções em óxidos de nitrogênio (*NO<sub>x</sub>*), *CO*, benzeno e acetaldeído para os combustíveis não oxigenados. Apesar de aumentos significativos de formaldeído com ambos os combustíveis desenvolvidos, o total de emissões poluentes na exaustão para todos os motores diminuíram de 41 a 57%, devido, principalmente, à remoção de benzeno dos combustíveis de teste.

Lemel et al (2005) quantificaram as emissões de formaldeídos para diferentes motores de ignição por compressão e carga homogênea (HCCI) usando análise espectroscópica por infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Os motores caracterizados são de injeção de combustível monoponto, um tipo que recircula resíduos por meio de uma válvula negativa sobreposta e um motor de injeção direta (DI). Os combustíveis testados foram n-heptano puro, isooctano, gasolina, metanol e etanol. Verificaram que a quantidade de formaldeído encontrada na exaustão é reduzida com a relação combustível/ar decrescente, com ajuste de ignição avançado e temperatura do ciclo crescente. Aumentando a fonte de calor sobre a chama fria, a exaustão de formaldeído é reduzida. A aplicação de um catalisador de três vias padrão removeu formaldeído completamente do fluxo de exaustão.

Concentrações de formaldeído foram verificadas com indução de fluorescência laser (LIF) para saber exatamente onde o processo de combustão é iniciado (Lemel et al, 2005). Observou-se que, sob as condições típicas de operação do motor HCCI, formaldeído aparece a aproximadamente 20° BTDC, quando a chama ainda é fresca. Quando o regime de temperatura alto foi iniciado, 10-15° ATDC, formaldeído foi completamente consumido. Mais adiante na expansão, ao redor de 50° ATDC, formaldeído aparece novamente. Uma teoria é que parte do hidrocarboneto (*HC*) existente nas fendas da câmara de combustão possa vir a oxidar a formaldeído.

Lewis et al (2005) estudaram produtos de oxidação parcial de hidrocarbonetos na exaustão de motores diesel HCCI. Um novo método analítico usando cromatografia líquida (LC) com espectrometria de ionização de massa de “electrospray” (ESI-MS) com ultravioleta (UV), foi desenvolvido para analisar os

aldeídos de cadeias longas como também ácidos carboxílicos. Os resultados mostraram uma abundância de ácido fórmico e butírico com formação próxima aos mesmos níveis de concentração de formaldeído e outros aldeídos. As concentrações das espécies eram baixas pela oxidação parcial para a fase de combustão avançada, mas alta quando a fase da combustão era retardada, isto é, quando o evento de combustão principal estava mais lento devido às condições de pressão e temperatura. As concentrações elevadas na fase de combustão retardada foram mais altas para os combustíveis de número de cetano altos. Combustíveis com número de cetano alto tiveram concentrações mais altas de aldeídos aromáticos na exaustão que combustíveis de baixos números de cetano, embora tivessem mais baixas concentrações de aromáticos no combustível.

## **2.6 ESTADO DA ARTE**

Como o álcool etílico hidratado possui características físico-químicas próprias, sua combustão produz teores de emissões de aldeídos elevados em relação à gasolina (Huang et al, 1998; Aubin e Smith, 2001; Sandquist et al, 2001; Sales e Sodré, 2003; Vicentini e Kronberger, 2005). Algumas soluções adotadas pelas indústrias automotivas para a redução de aldeídos na exaustão dos veículos automotores oneram o custo final do produto e podem causar perda de potência nos motores. A principal solução adotada é a utilização de um pré-catalisador localizado próximo à porta de exaustão, conduzindo os aldeídos emitidos na combustão incompleta do motor para um catalisador principal antes de atingir a atmosfera (Hirota et al, 1990; Quissek et al, 1992; Hori e Oguchi, 2004; Lemel et al, 2005). A

eliminação do pré-catalisador é possibilitada pela aproximação do catalisador principal à porta de exaustão.

Estudos já realizados utilizando mecanismos de reação cinética (Browning e Pefley, 1979), mostram que os aldeídos são formados na fase final da combustão e durante a exaustão. Os aldeídos formados no final da combustão encontram-se no interior do cilindro e, sob condições de queima, são consumidos pela frente de chama no decorrer da combustão (Withrow e Rasswuller, 1934). Os aldeídos formados na exaustão são espécies intermediárias da oxidação do etanol não queimado após a combustão, e são os principais responsáveis pela emissão destes poluentes pelos motores automotivos. Alguns estudos já realizados em motores de um cilindro verificam que adição de água e anilina no metanol reduzem significativamente a emissão de aldeídos (Ayyasami et al, 1991). Pesquisa recente comprova a redução das emissões de aldeídos quando aumenta-se a razão de compressão (Bernhardt, 1977; Amaral e Sodré, 2001).

Trabalhos desenvolvidos com o foco de medição experimental de aldeídos na exaustão de motores de ignição por centelha, bem como, medição experimental de compostos como metano, etano e etanol nos gases de exaustão tem sido intensificados nos últimos anos por métodos de cromatografia gasosa e líquida de alta eficiência, afim de conhecer e quantificar as emissões de aldeídos e seus responsáveis formadores nos motores de ignição por centelha que operam com álcool etílico hidratado e misturas de álcool e gasolina (Swarin et al, 1992; Lewis et al, 2005; Zárante, 2007). Em geral, a literatura traz dados de experimentos já realizados sobre a influência da mistura de etanol na gasolina para as emissões de aldeídos, verificando um aumento significativo desses poluentes, formaldeído e

acetaldeído, quando se adiciona álcool à gasolina (Sandquist et al, 2001; Hirota et al, 1990; Aubin e Smith, 2001; Quissek et al, 1992; Vicentini e Kronberger, 2005).

Estudos recentes já demonstraram a contribuição da baixa temperatura de exaustão na emissão de aldeídos, fato este que se dá pelo aumento da concentração de hidrocarbonetos e álcoois não queimados eliminados pela câmara. A oxidação parcial do combustível não queimado encontrado no duto de exaustão será mais completa em temperaturas altas (Sarnier et al, 2005; Han et al, 2002; Sluder et al, 2004; Hunter e Litzinger, 1995).

### 3. TEORIA DE FORMAÇÃO DE ALDEÍDOS

#### 3.1 MECANISMOS DE FORMAÇÃO DE ALDEÍDOS

Para que uma reação química se efetive é necessário que haja o rompimento nas ligações entre os átomos dos reagentes e posterior formação de ligações entre os átomos dos produtos. O tipo de ruptura que irá ocorrer entre dois átomos é decisivo para a formação dos produtos finais e depende da natureza dos reagentes que estiverem em contato, do meio em que ocorre a reação (tipo de mistura), tempo de exposição, homogeneização da mistura e também das condições físicas como temperatura, pressão, luminosidade, etc. É necessário o conhecimento desses itens para obter o tipo de ruptura necessária para que a reação se processe fornecendo os produtos desejados.

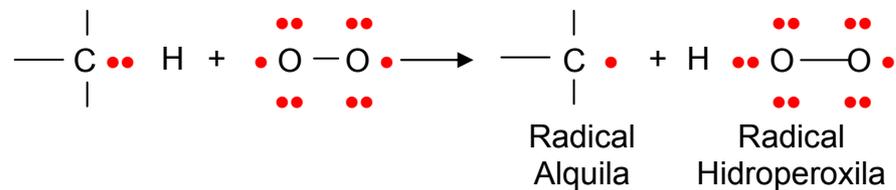
Em geral, os compostos orgânicos sofrem combustão na presença de um comburente e temperatura elevada, isto é, “queimam” com facilidade. Essa reação é uma oxidação extrema, em que a cadeia carbônica é rompida e seus átomos, reorganizados, formam outros compostos. A combustão é uma reação de óxido-redução, ou seja, ocorre com a variação do número de oxidação dos elementos que formam os compostos participantes da reação, havendo, portanto, a transferência de elétrons, como mostra a Eq. (3.1). O composto orgânico denominado combustível é o agente redutor, oxidado pela ação do oxigênio proveniente do ar atmosférico. A Eq. (3.1) sumariza a reação de óxido-redução não balanceada do etanol hidratado com as respectivas variações dos números de oxidação dos elementos constituintes dos reagentes e produtos da reação.



se de uma cadeia de radicais livres. A reação, extremamente exotérmica, inicia-se somente sob elevadas temperaturas, requerendo uma quantidade considerável de energia para efetuar a ruptura das ligações que dão origem às partículas reativas iniciais. Rompida a barreira imposta por esta energia, a formação se propaga em cadeia e com liberação de calor (Browning e Pefley, 1977; Ito e Yano, 1980).

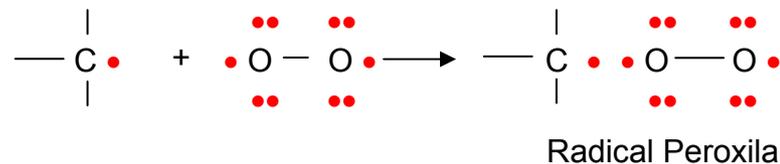
- Etapa Inicial

A reação é iniciada com a abstração de hidrogênio:

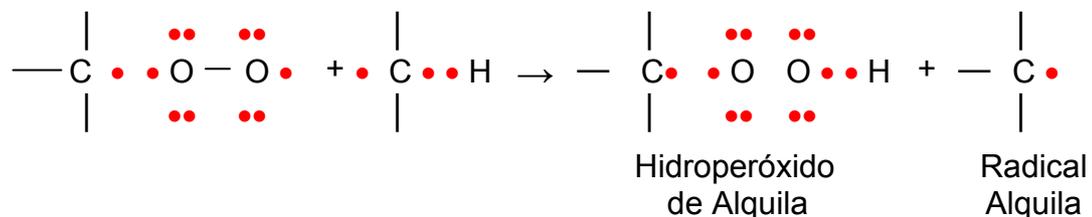


- Etapa de Propagação

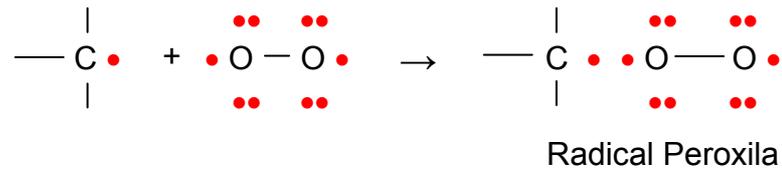
O radical alquila pode reagir com o oxigênio produzindo um radical peroxila:



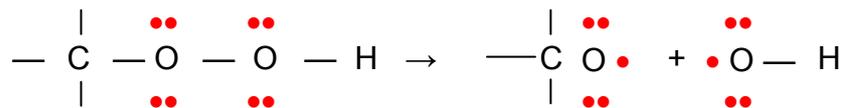
O radical peroxila poderá reagir com um alcano para formar um hidroperóxido orgânico e um radical alquila.



O radical alquila reage com o oxigênio para formar um segundo radical peroxila. Um novo radical alquila é produzido para cada um que reage, até que não exista mais alcano disponível no processo.



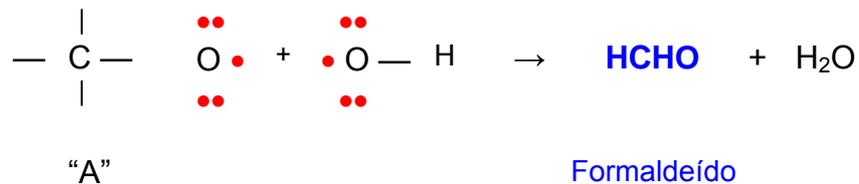
Os hidroperóxidos orgânicos são compostos muito reativos. A ligação oxigênio-oxigênio é lábil e é facilmente quebrada por homólise (cisão homogênea).



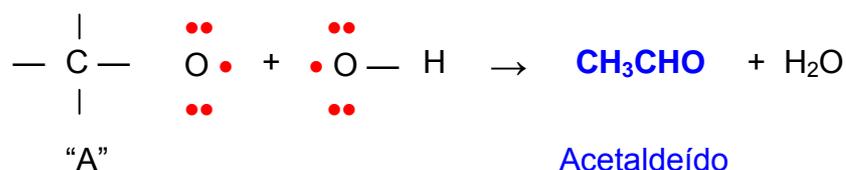
- Etapa de Finalização

As reações terminais levam a uma mistura complexa de produtos, dentre os quais formaldeído e acetaldeído.

- I) Formação de formaldeído – Considerando que os radicais ligados ao átomo de carbono sejam três átomos de hidrogênio, tem-se:



- II) Formação de acetaldeído – Considerando que os radicais que estão ligados ao átomo de carbono em "A" sejam dois átomos de hidrogênio e um radical metil ( $\text{CH}_3$ ), tem-se:



Formaldeído é um produto da oxidação incompleta do metano (hidrocarboneto) e/ou do metanol (álcool) na câmara de combustão e no duto de exaustão. O acetaldeído regulado na exaustão é produto da oxidação incompleta do etanol e/ou hidrocarbonetos não queimados com dois átomos de carbono em suas moléculas na câmara de combustão e no duto de exaustão.

### 3.1.1 Mecanismo de Formação de Formaldeído a partir da Oxidação do Metano

O processo normal de combustão e, principalmente, as etapas de oxidação de hidrocarbonetos não queimados formados na câmara de combustão geram moléculas do gás metano ( $CH_4$ ), cuja oxidação parcial é responsável pela formação de aldeídos liberados pelo escape dos veículos automotores. A formação de aldeídos provenientes da oxidação do gás metano é representada na Fig. 3.1 (Amaral e Silva, 2000), cujas ilustrações do processo e arranjo dos átomos foram desenvolvidas neste trabalho para ilustrar a locomoção e posicionamento elementar dos átomos nas moléculas.

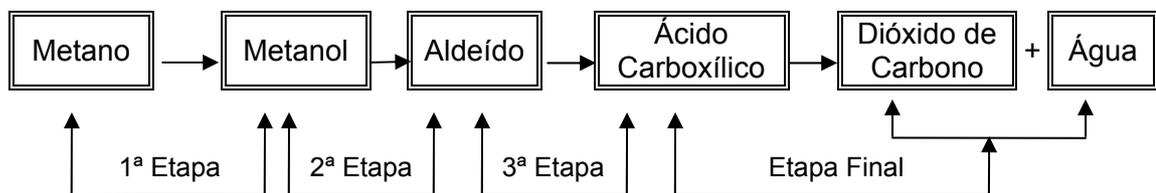


Figura 3.1 – Etapas de oxidação completa do gás metano.

- 1ª Etapa

O primeiro produto intermediário na oxidação completa do metano é o metanol. Esta etapa ocorre pela oxidação do elemento carbono, provocada pelo oxigênio nascente, como mostram a Eq. (3.2) e Fig. 3.2.

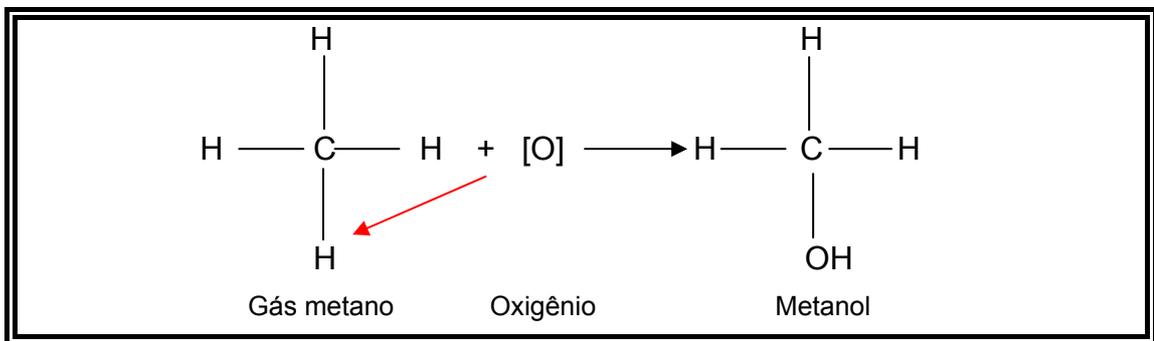


Figura 3.2 – Reação química do gás metano com oxigênio nascente.

Nesta etapa ocorre a quebra da ligação covalente entre o hidrogênio e o carbono do composto metano, possibilitando assim a “entrada” do oxigênio nascente entre o carbono e o hidrogênio. A cisão entre as ligações de carbono e hidrogênio provoca uma instabilidade na molécula e o elemento oxigênio por ser um elemento de eletronegatividade alta, tende a se colocar entre as ligações do hidrogênio com o carbono. A quebra das ligações é motivada pela alta temperatura na câmara de combustão dos motores do ciclo Otto.

- 2ª Etapa

A oxidação do metanol produzido na oxidação do metano ocorre pelo ataque do elemento oxigênio. Na oxidação do metanol, por ser um álcool primário, o produto de

reação é um aldeído. Os álcoois primários são compostos que possuem um grupo hidroxila ( $OH$ ) ligado a um carbono saturado que, por sua vez, encontra-se ligado a três átomos de hidrogênio. Na estrutura do metanol, sendo mais eletronegativo do que o carbono, o oxigênio atrai o elétron da ligação feita com o carbono e adquire um caráter negativo. O carbono, por sua vez, adquire um caráter positivo, o que o torna vulnerável contra o ataque do oxigênio nascente. O ataque ocorre porque a estrutura do metanol possui apenas um elemento carbono ligado a um grupo hidroxila ( $OH$ ); as demais ligações são com o elemento hidrogênio. É exatamente entre as ligações carbono–hidrogênio que o oxigênio nascente se coloca, transformando a estrutura  $HO - \underset{|}{\overset{|}{C}} - H$  em uma estrutura do tipo  $HO - \underset{|}{\overset{|}{C}} - OH$ , chamada diol gêmeo (dois grupos  $-OH$  no mesmo carbono), como mostra a Fig. 3.3. Como a estrutura diol gêmeo é extremamente instável a molécula irá se decompor, liberando formaldeído ( $HCHO$ ) e vapor de água ( $H_2O$ ):



Metanol + Oxigênio  $\longrightarrow$  Formaldeído + Água

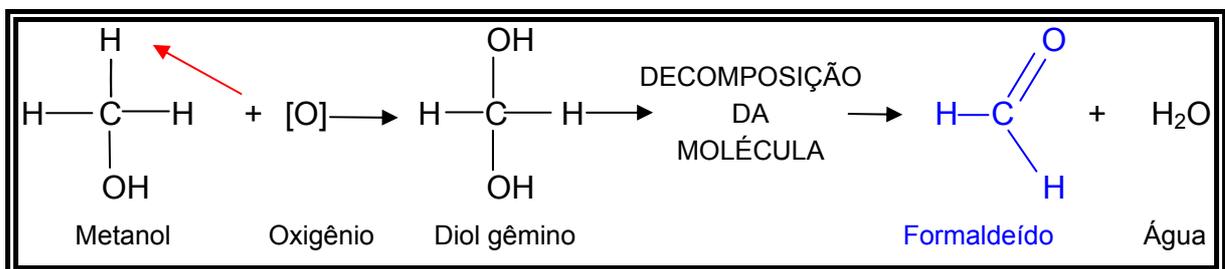


Figura 3.3 – Formação de aldeído a partir da oxidação do metanol.

- 3ª Etapa

Nesta etapa ocorre a oxidação das moléculas de formaldeído (metanal) em ácido carboxílico pela propagação do processo de oxidação causado pelo oxigênio

nascente participante na reação. Na oxidação do formaldeído o produto da reação é um ácido metanóico, que, por sua vez, também é oxidado pelo oxigênio nascente, pois é um composto que ainda possui hidrogênio ligado ao carbono. Assim, o ácido metanóico é oxidado a ácido carbônico ( $H_2CO_3$ ), que, por ser instável devido à presença de diol gêmeo, se decompõe em água e gás carbônico ( $CO_2$ ), como mostram as Figs. 3.4 e 3.5 e Eqs. (3.4) e (3.5).



Formaldeído + Oxigênio  $\rightarrow$  Ácido Metanóico

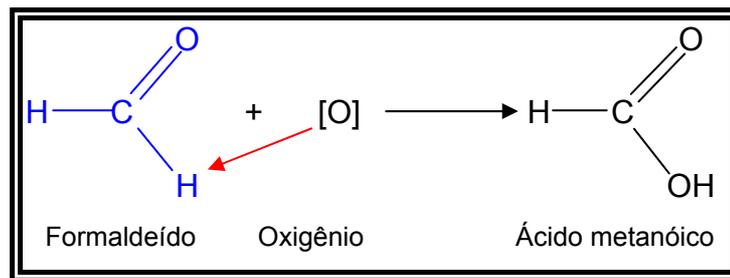
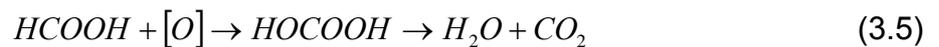


Figura 3.4 – Oxidação do formaldeído.



Ácido Metanóico + Oxigênio  $\rightarrow$  Ácido Carbônico  $\rightarrow$  Água + Dióxido de Carbono

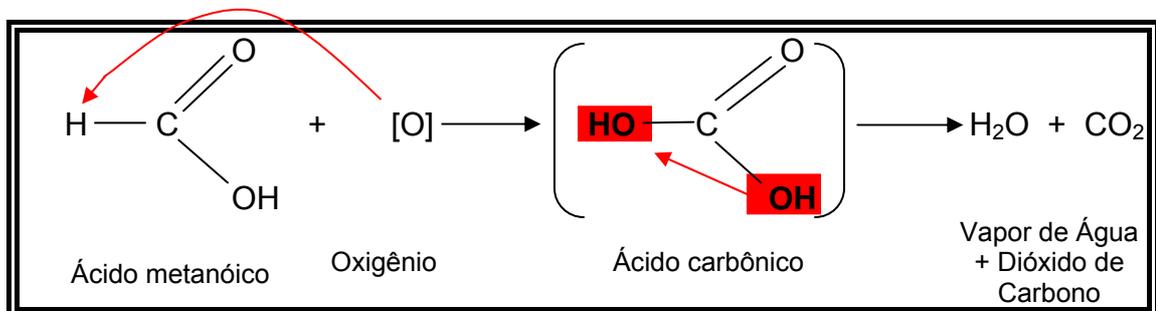
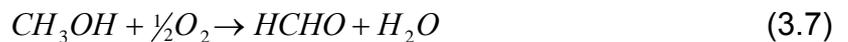


Figura 3.5 – Oxidação do ácido metanóico a ácido carbônico e sua decomposição.

Com esta etapa completa-se o processo de oxidação do composto metano. Salienta-se que, a cada etapa ocorrida na reação, se houver queda de temperatura e/ou qualquer intempérie que cause uma depreciação nas condições físicas necessárias, a oxidação dos compostos cessa na respectiva etapa. As etapas de oxidação completa do metano são escritas abaixo nas Eqs. (3.6) a (3.10) (Silva e Amaral, 2000).



A formação de acetaldeído (etanal) segue um processo similar ao apresentado na formação do formaldeído, como é apresentado na subseção seguinte.

### 3.1.2 Mecanismo de Formação de Acetaldeído a partir da Oxidação do Etano

Dentro da câmara de combustão, produtos da queima incompleta do combustível, hidrocarbonetos, são liberados, como o gás etano ( $C_2H_6$ ). Após a passagem da frente de chama inicia-se imediatamente o processo de oxidação deste composto, cuja oxidação parcial é responsável pela formação de parte dos acetaldeídos liberados para a atmosfera através do duto de exaustão dos veículos

automotores. A formação de acetaldeído proveniente da oxidação do gás etano é apresentada na Fig. 3.6.

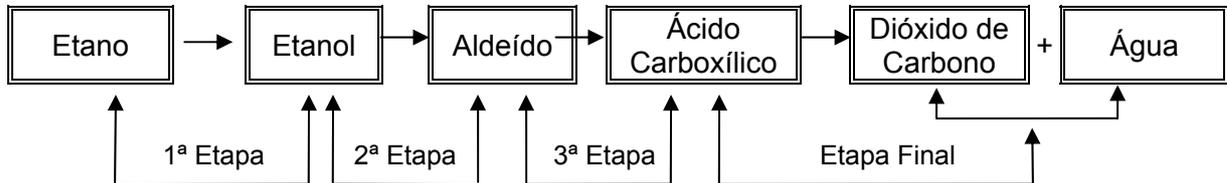


Figura 3.6 – Etapas de oxidação completa do gás etano.

- 1ª Etapa

O primeiro produto intermediário da oxidação completa do etano é o etanol. Esta etapa ocorre pela oxidação do elemento carbono, provocada pelo oxigênio nascente, como mostram a Eq. (3.11) e Fig. 3.7.

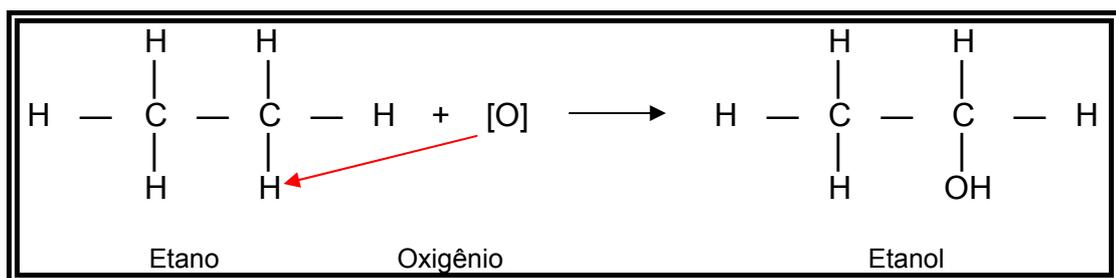


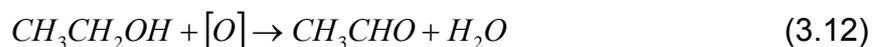
Figura 3.7 – Reação química do gás etano com oxigênio nascente.

Nesta etapa ocorre a quebra da ligação covalente entre o hidrogênio e o carbono do etano, possibilitando assim a “entrada” do oxigênio nascente entre o carbono e o hidrogênio. A cisão entre as ligações de carbono e hidrogênio provoca instabilidade na molécula. O oxigênio, por ter eletronegatividade alta, tende a se

colocar entre as ligações do hidrogênio com o carbono. A quebra das ligações é motivada pela alta temperatura na câmara de combustão dos motores do ciclo Otto.

- 2ª Etapa

A oxidação do etanol produzido na oxidação do etano ocorre pelo ataque do elemento oxigênio. Na oxidação do etanol, por ser um álcool primário, o produto de reação é um aldeído. Na estrutura do álcool etílico, como ocorre com todos os álcoois primários, sendo mais eletronegativo do que o carbono, o oxigênio atrai o elétron da ligação feita com o carbono e adquire um caráter negativo. O carbono, por sua vez, adquire um caráter positivo, o que o torna vulnerável contra o ataque do oxigênio nascente. O ataque ocorre porque a estrutura do álcool etílico possui um elemento carbono ligado a um grupo hidroxila ( $OH$ ); as demais ligações são com o elemento hidrogênio. É exatamente entre as ligações carbono-hidrogênio que o oxigênio nascente se coloca, transformando a estrutura  $HO - \overset{\overset{|}{\text{C}}}{\text{---}} - H$  em uma estrutura do tipo  $HO - \overset{\overset{|}{\text{C}}}{\text{---}} - OH$ , chamada diol gêmeo (dois grupos  $-OH$  no mesmo carbono), como mostra a Fig. 3.8. Como a estrutura diol gêmeo é extremamente instável a molécula irá se decompor, liberando acetaldeído ( $HCHO$ ) e vapor de água ( $H_2O$ ):



Etanol + Oxigênio  $\longrightarrow$  Acetaldeído + Água

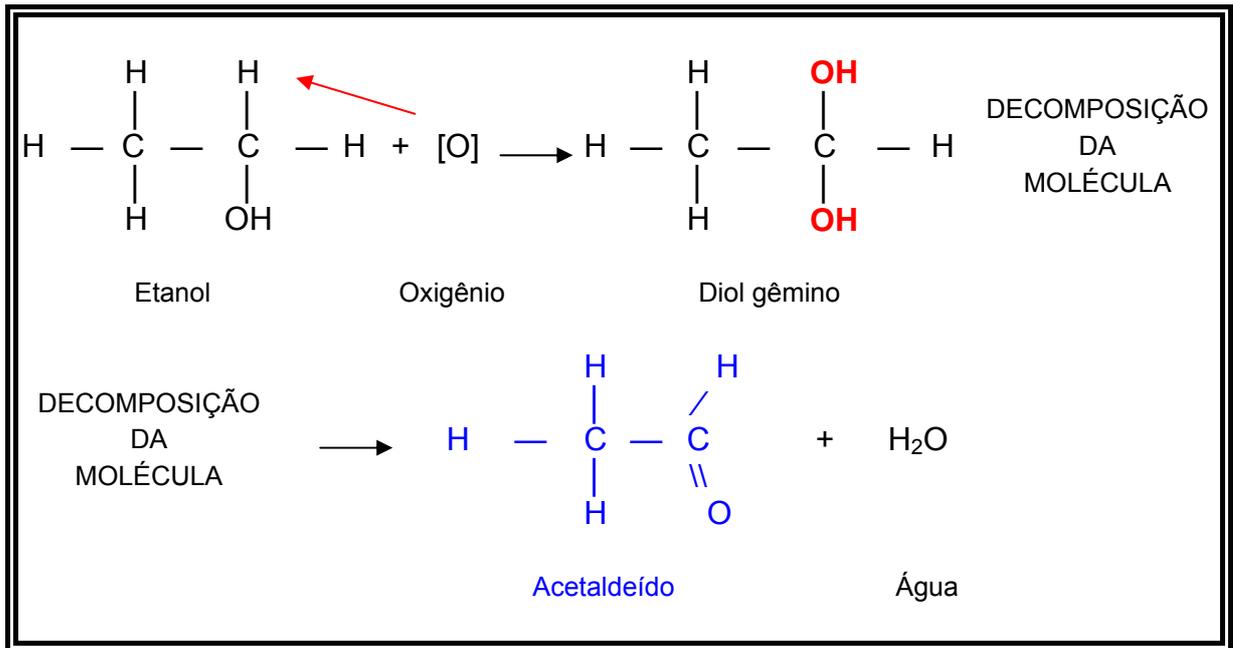
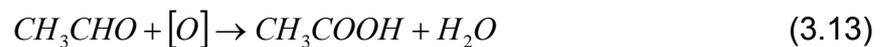


Figura 3.8 – Formação de acetaldeído a partir da oxidação do etanol.

- 3ª Etapa

Esta é a etapa de oxidação das moléculas de acetaldeído (etanal) em ácido carboxílico pela propagação do processo de oxidação causado pelo oxigênio nascente participante na reação. Na oxidação do acetaldeído o produto da reação é um ácido etanóico, que, por sua vez, também é oxidado pelo oxigênio nascente, pois é um composto que ainda possui hidrogênio ligado ao carbono, como mostram a Fig. 3.9 e Eq. (3.13).



Acetaldeído + Oxigênio  $\longrightarrow$  Ácido Etanóico + Vapor d'água

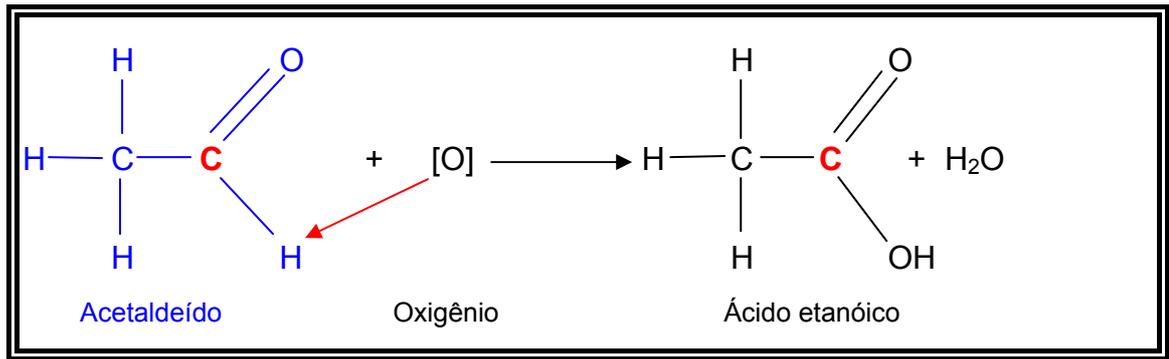


Figura 3.9 – Oxidação do acetaldeído a ácido etanóico.

A oxidação do acetaldeído a ácido etanóico dar-se-á com o agente oxidante, o oxigênio. Nesta etapa, os oxigênios são agentes mais brandos que os requeridos para oxidar o etanol a acetaldeído, razão pela qual torna-se difícil interromper a oxidação no estágio de aldeído. Porém, as emissões de aldeído poderão vir acontecer neste estágio por ter o acetaldeído ponto de ebulição menor que o do ácido etanóico, possibilitando ser eliminado da mistura de reação logo que se forme.

A oxidação do ácido etanóico se dá pela presença do elemento hidrogênio ligado a um átomo de carbono, que favorece o ataque do oxigênio nascente (Fig. 3.10). Por ter maior eletronegatividade, o oxigênio tende a se colocar entre o carbono e o hidrogênio do grupo aldóxila.

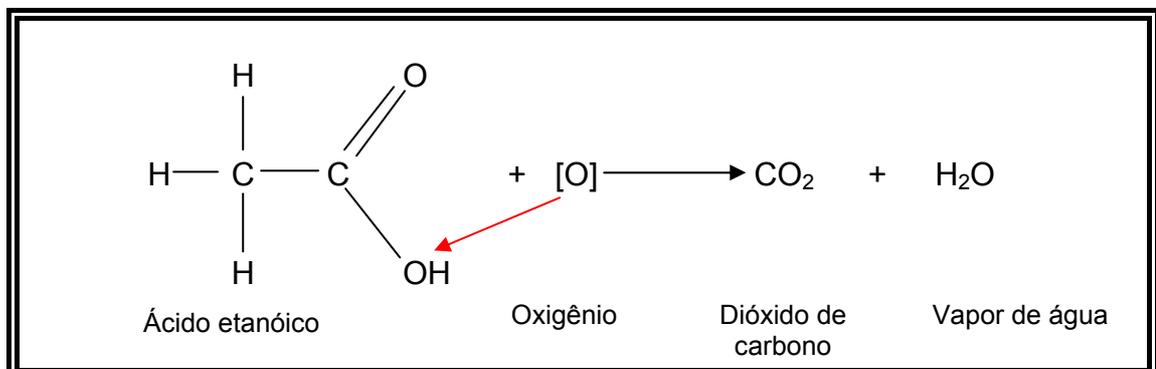
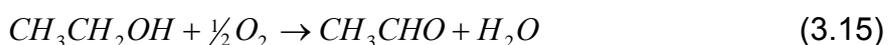


Figura 3.10 – Oxidação do ácido etanóico a dióxido de carbono e vapor d'água.

Com esta etapa completa-se o processo de oxidação do composto etano. Salienta-se que, a cada etapa ocorrida na reação, se houver queda de temperatura e/ou qualquer intempérie que cause uma depreciação nas condições físicas necessárias, a oxidação dos compostos cessa na respectiva etapa. A seqüência das etapas de oxidação completa do etano é mostrada abaixo nas Eqs. (3.14) a (3.17).



### 3.1.3 Mecanismo de Formação de Acetaldeído a partir da Oxidação do Etanol

Os álcoois são classificados em primários, secundários e terciários, de acordo com o carbono ao qual se encontra ligado o grupo hidroxila ( $-OH$ ), como mostra a Fig. 3.11.

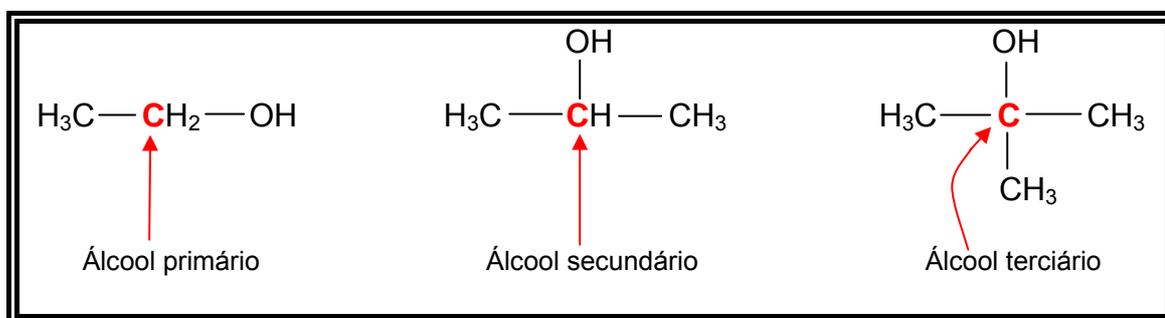


Figura 3.11 – Classificação dos álcoois, quanto à localização do grupo hidroxila.

Quando colocados em contato com um agente oxidante, como oxigênio contido no ar atmosférico, os diversos tipos de álcoois se comportam diferentemente para as reações de combustão, dependendo de serem primários, secundários ou terciários. Os principais álcoois utilizados como combustíveis de motores de combustão interna são o metanol (álcool metílico) e o etanol (álcool etílico). Estes são classificados como álcoois primários. As etapas de oxidação e propagação da combustão do etanol são apresentadas na Fig. 3.12. A oxidação total do etanol tem como produtos intermediários o acetaldeído (etanal), vapor de água e ácido carboxílico e, como produtos finais, moléculas de dióxido de carbono e água.

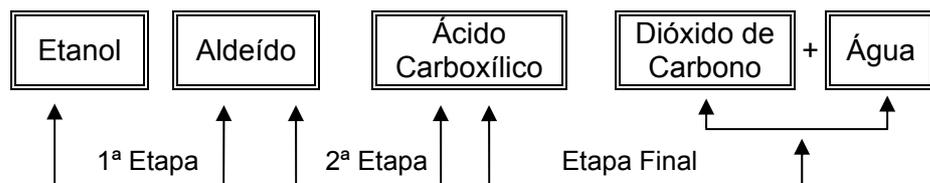
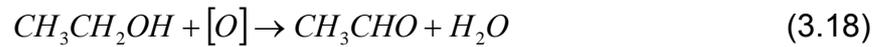


Figura 3.12 – Produtos Intermediários e finais da oxidação do etanol.

O processo de combustão do etanol e os diversos rearranjos de moléculas ainda não é um processo completamente conhecido e é extremamente complexo. Dentre os produtos intermediários na combustão completa do etanol será dada atenção especial ao acetaldeído, por se tratar de um poluente liberado na exaustão dos motores de combustão interna de ignição por centelha. Isto ocorre porque, com o decaimento da temperatura dos gases de exaustão, o processo de oxidação do aldeído no duto de exaustão não se completa até o ácido carboxílico e dióxido de carbono.

## 1ª Etapa

Formação de acetaldeído a partir do etanol, em etapa intermediária da sua combustão completa, como mostrado na Eq. (3.18) e na Fig. 3.13.



Etanol + Oxigênio  $\longrightarrow$  Acetaldeído + Vapor d'água

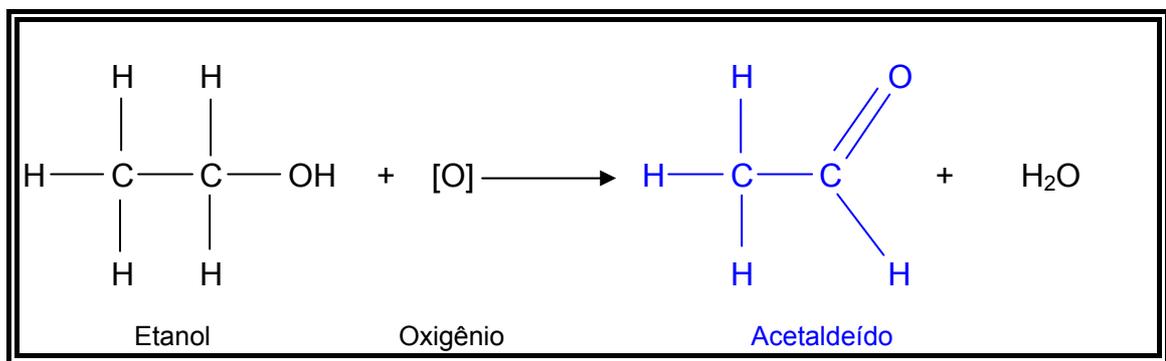


Figura 3.13 – Oxidação parcial ou branda do etanol.

O etanol é um álcool primário por possuir o grupo hidroxila ( $—OH$ ) ligado a um carbono primário da cadeia do composto. Assim, o carbono que possui o grupo funcional hidroxila está ligado a um outro átomo de carbono e a outros dois átomos de hidrogênio. Logo, há dois pontos que podem ser atacados pelo oxigênio nascente do ar atmosférico, como mostrado na Fig. 3.14. Isto permite que o etanol sofra oxidação parcial ou oxidação total.

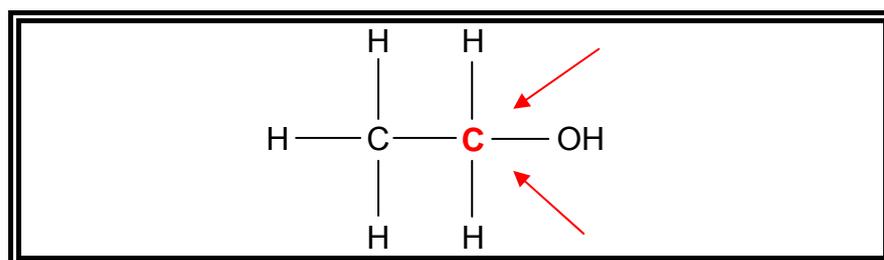


Figura 3.14 – Carbono a ser atacado pelo oxigênio nascente.

Como o oxigênio é mais eletronegativo que o carbono, na estrutura  $\begin{array}{c} | \\ - \text{C} - \\ | \end{array}$   $\text{OH}$  o oxigênio atrai o elétron da ligação feita com o carbono e adquire um caráter negativo. O carbono da estrutura, por sua vez, adquire um caráter positivo, o que o torna mais propício do que os outros carbonos do composto a sofrer um ataque do oxigênio nascente. O ataque ocorre da seguinte forma: o carbono do etanol ligado ao grupo  $\text{OH}$  está também ligado a outros dois hidrogênios; o oxigênio nascente se coloca no meio da ligação carbono-hidrogênio, transformando a ligação  $\text{HO} - \begin{array}{c} | \\ - \text{C} - \\ | \end{array} \text{H}$  em uma outra ligação  $\text{HO} - \begin{array}{c} | \\ - \text{C} - \text{OH} \\ | \end{array}$ , que recebe o nome de diol gêmeo (dois grupos  $-\text{OH}$  no mesmo carbono), como mostra a Fig. 3.15.

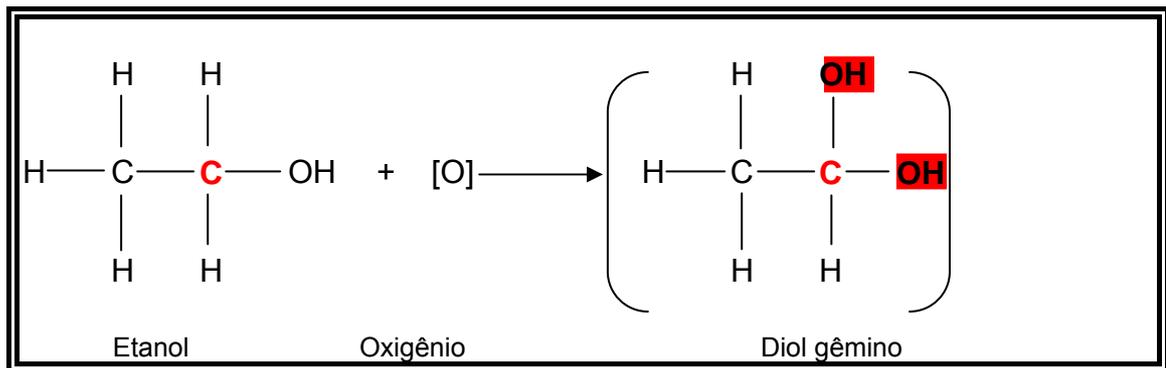


Figura 3.15 – Estrutura do diol gêmeo.

A estrutura diol gêmeo é instável pela presença de dois grupos hidroxilas ligados a um único átomo de carbono, e se decompõe pela cisão das ligações hidrogênio-oxigênio e carbono-oxigênio. Nestas ligações rompidas, o carbono e o oxigênio da molécula ficam com ligações livres, favorecendo a ligação “pi” entre o carbono e o elemento oxigênio, que dá origem ao grupo funcional aldoxila ( $\text{HCO}$ ) (Fig. 3.16) e, conseqüentemente, ao composto acetaldeído mais moléculas de água (Fig. 3.17).

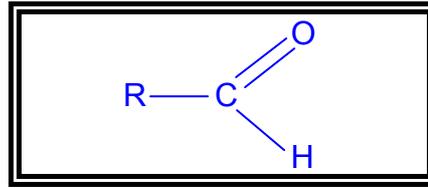


Figura 3.16 – Grupo aldóxila.

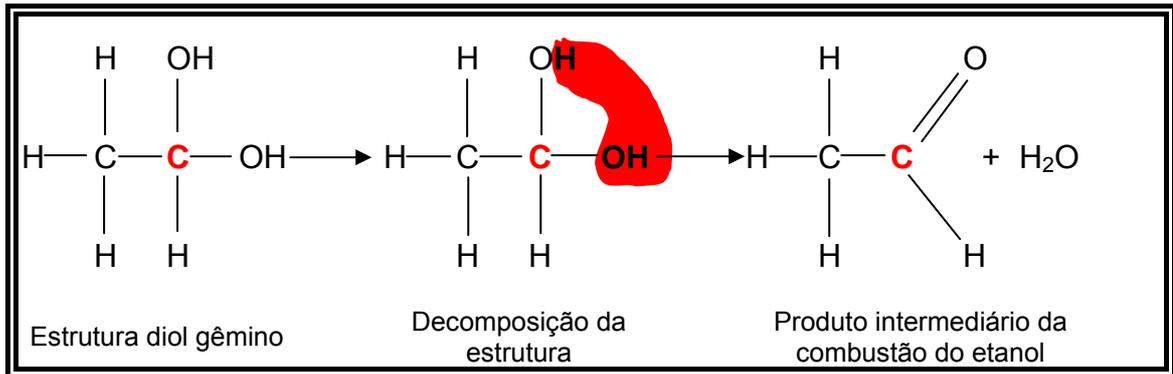
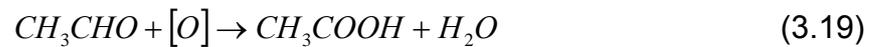


Figura 3.17 – Decomposição da estrutura diol gêmeino produzindo um aldeído.

- 2ª Etapa

Se a combustão do etanol não cessar na etapa intermediária, o composto acetaldéido também se oxida pela presença do oxigênio nascente a ácido carboxílico, como mostra a Eq. (3.19) e a Fig. 3.18.



Acetaldeído + Oxigênio  $\longrightarrow$  Ácido Etanóico + Vapor d'água

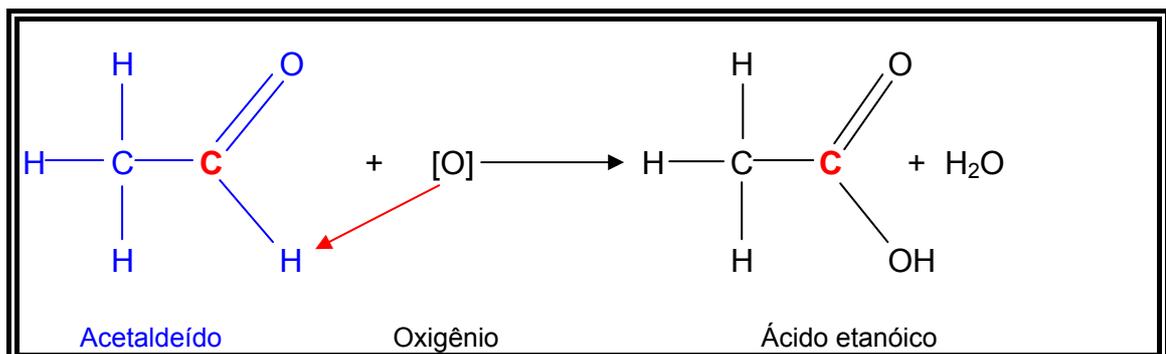


Figura 3.18 – Oxidação do acetaldéido a ácido etanóico.

A oxidação do acetaldeído a ácido etanóico dá-se com o agente oxidante, o oxigênio. Nesta etapa, os oxigênios são agentes mais brandos que os requeridos para oxidar o etanol a acetaldeído, razão pela qual torna-se difícil interromper a oxidação no estágio de aldeído. Porém, as emissões de aldeído poderão vir acontecer neste estágio por ter o acetaldeído ponto de ebulição menor que o do ácido etanóico, possibilitando ser eliminado da mistura de reação logo que se forme.

A oxidação do ácido etanóico se dá pela presença do elemento hidrogênio ligado a um átomo de carbono, que favorece o ataque do oxigênio nascente (Fig. 3.19). Por ter maior eletronegatividade, o oxigênio tende a se colocar entre o carbono e o hidrogênio do grupo aldóxila.

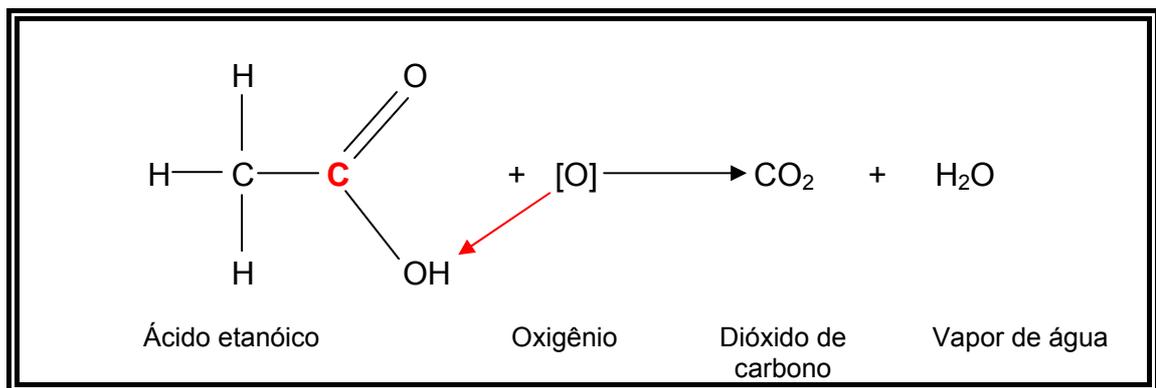
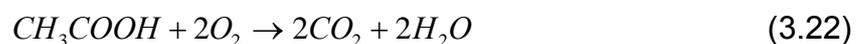
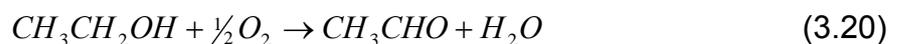


Figura 3.19 – Oxidação do ácido etanóico a dióxido de carbono e vapor d'água.

Para sumarizar as etapas de oxidação completa do etanol a sequência de reações é mostrada abaixo nas Eqs. (3.20) a (3.22) (Amaral e Silva, 2000).



Assim, a formação de aldeídos na queima de combustíveis de funções orgânicas hidrocarbonetos e álcoois são produtos da combustão incompleta e se formam nas etapas intermediárias da oxidação dos combustíveis. Nos motores de combustão interna utilizados em veículos automotores, a reação de formação de aldeídos ocorre na câmara de combustão, na região posterior à frente de chama e, no duto de exaustão, motivada pela alta temperatura dos gases, a presença de combustível não queimado e um composto comburente, o oxigênio.

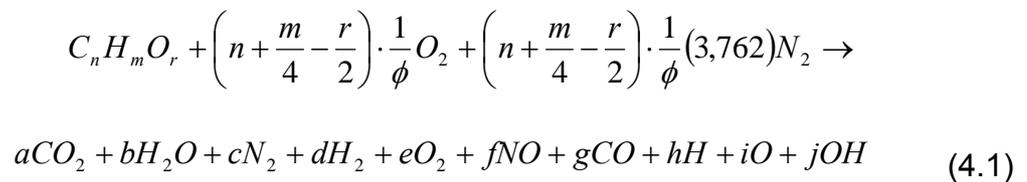
Formaldeído é um composto orgânico que possui somente um átomo de carbono em sua estrutura, por isso, na reação de oxidação de hidrocarbonetos e álcoois para haver formação deste composto é necessário que o reagente da reação, também possua um átomo de carbono em sua estrutura, neste caso específico o metano ( $CH_4$ ) e o metanol ( $CH_3OH$ ). Já o acetaldeído possui dois átomos de carbono que é uma retórica ao formaldeído porém, para formação deste composto numa reação de oxidação é necessário que o reagente tenha dois átomos de carbono em sua estrutura, neste caso, o etano ( $C_2H_6$ ) e o etanol ( $C_2H_5OH$ ).

O capítulo seguinte apresenta a modelagem numérica de formação de aldeídos, demonstrando o método matemático desenvolvido neste trabalho para quantificar a concentração de aldeídos produzidos pela oxidação de hidrocarbonetos (metano e etano) e álcool (etanol).

## 4 MODELAGEM DA FORMAÇÃO DE ALDEÍDOS

### 4.1 PRODUTOS DA COMBUSTÃO ETANOL – GASOLINA – AR

A reação de combustão incompleta da mistura combustível–ar pode ser representada pela Eq. (4.1), com a indicação dos dez produtos mais significativos.



Para determinar os coeficientes estequiométricos dos produtos da reação de combustão incompleta, apresentados na Eq. (4.1), utiliza-se a rotina de cálculo de equilíbrio químico apresentada no Apêndice B (Amaral, 2000).

Os aldeídos, formaldeído e acetaldeído, são produtos da reação de combustão da mistura etanol – gasolina – ar que na fase intermediária da combustão são formados, porém, são consumidos imediatamente pela frente de chama devido à alta temperatura nesta região dentro da câmara de combustão. Os aldeídos eliminados pelos dutos de exaustão são compostos provenientes da oxidação pós chama do combustível que escapa o processo de combustão na câmara, principalmente através do processo de absorção e desprendimento do filme de óleo lubrificante e através das aberturas existentes entre o pistão – anéis de segmento – cilindro (Sodré e Yates, 1997). Os aldeídos projetados pelos veículos automotores são produtos da reação de oxidação de hidrocarbonetos e álcoois

formados na câmara de combustão na região pós-frente de chama e, também, produtos formados a partir da oxidação de hidrocarbonetos e álcoois na presença de oxigênio nos dutos de exaustão.

#### **4.2 COMBUSTÍVEL NÃO QUEIMADO NA CÂMARA DE COMBUSTÃO**

O etanol não queimado liberado pela válvula de exaustão tem seu surgimento pelos mesmos princípios de formação de hidrocarbonetos na câmara de combustão, isto é, o etanol presente no duto de exaustão é proveniente, principalmente, do álcool não queimado dentro da câmara. Este álcool não queimado pela frente de chama é o álcool que está em contato com as paredes frias da câmara, o álcool devido à extinção da chama, o álcool da mistura que se aloja nas frestas existentes entre pistão – cilindro – anéis de segmento, álcoois não queimados que encontram nas frestas da válvula de admissão, locais de extinção da chama responsável pela queima do combustível e/ou oxidação parcial de hidrocarbonetos na região pós frente de chama.

Parte do álcool não queimado na câmara de combustão sofre oxidação ainda dentro da câmara na região pós-frente de chama, devido o contato com os gases residuais em altas temperaturas. Seguindo o mesmo raciocínio desenvolvido por Sodré (1997), para quantificação de hidrocarbonetos não queimados na câmara de combustão, neste trabalho foi desenvolvida uma modelagem matemática para pré-determinação do processo de oxidação e formação de aldeídos a partir de hidrocarbonetos e álcoois não queimados na câmara de combustão. A quantificação de hidrocarbonetos não queimados na câmara de combustão já fora desenvolvido

por Sodré (1997) e trabalho similar para a quantificação de álcoois ficará como sugestão para trabalhos futuros.

### 4.3 MODELAGEM DA OXIDAÇÃO E FORMAÇÃO DE ALDEÍDOS

O álcool hidratado, por ser um combustível de uso relativamente recente e, principal responsável pela emissão de aldeídos pelos motores de ignição por centelha, a literatura sobre formação e quantificação de aldeídos a partir de sua oxidação é escassa, entretanto, de face a esta escassez de bibliografia e estudos científicos, neste trabalho foi desenvolvido um modelo matemático que quantifica os aldeídos formados a partir da oxidação de hidrocarbonetos e etanol.

Formaldeído e acetaldeído são compostos formados no duto de exaustão e, principalmente, na câmara de combustão dos motores de combustão interna de ignição por centelha, nas fases intermediárias de oxidação de hidrocarbonetos e álcoois. Hidrocarbonetos e álcoois não consumidos pela frente de chama e/ou pelo processo de combustão na câmara, são submetidos a um processo de oxidação pós-queima que se propaga para o duto de exaustão, formando novos produtos. Os aldeídos são formados quando a oxidação de hidrocarbonetos e álcoois é interrompida na fase intermediária da reação química de oxidação, conforme demonstrado no Cap. 3, devido, principalmente, à redução de temperatura e da concentração de oxigênio ao qual estes compostos estão expostos na região pós frente de chama e no duto de exaustão.

Os principais hidrocarbonetos responsáveis pela formação de formaldeído e acetaldeído são: o metano ( $CH_4$ ) e o etano ( $C_2H_6$ ), respectivamente. Já o etanol é o

principal formador de acetaldeído. O número de átomos de carbono e hidrogênios existentes nos hidrocarbonetos e nos álcoois são fundamentais para a formação destes aldeídos. Os hidrocarbonetos e álcoois que possuem cadeias com maior número de átomos de carbono formam aldeídos com cadeias também maiores. Os hidrocarbonetos de menores cadeias carbônicas possuem maior facilidade de se desprender, no estado gasoso, da mistura combustível/ar a altas temperaturas o que propicia o processo de oxidação.

Os álcoois e hidrocarbonetos não queimados encontrados nos dutos de exaustão são provenientes principalmente das aberturas da câmara de combustão e do processo de absorção/desprendimento do filme de óleo, conforme já mencionado. O fato dos álcoois e hidrocarbonetos possuírem pontos de ebulição diferentes, faz com que se separem uns dos outros. Assim, as reações químicas de oxidação destas substâncias que darão origem a aldeídos ocorrem na maior parte isoladamente, porém simultâneas. Para modelagem da concentração de aldeídos liberados para a atmosfera pelo duto de exaustão dos motores de ignição por centelha, consideram-se as reações de oxidação dos principais formadores destas substâncias separadamente. A concentração final é a soma das parcelas produzidas em cada reação.

#### **4.3.1 Modelagem da Formação de Formaldeído a partir da Oxidação do Metano**

Formaldeído é formado na etapa intermediária da oxidação do metano e, sua liberação depende da interrupção do processo de oxidação nesta fase da reação

química. A primeira etapa de oxidação do metano é a formação de metanol, que se oxida a formaldeído na presença de oxigênio. A oxidação do hidrocarboneto irá ocorrer na presença do gás oxigênio ( $O_2$ ) produzido na combustão incompleta da mistura combustível/ar e/ou do gás oxigênio remanescente do ar atmosférico que está nos dutos de exaustão.

No entanto, conforme apresentado no Cap. 3, a formação de formaldeído a partir da oxidação do metano não surge de um simples ataque do oxigênio molecular. Na realidade, o metano reage com átomos de oxigênio provenientes da dissociação do gás oxigênio ( $O_2$ ) ou da reação entre  $H$  e  $O_2$ , formando os radicais  $O$  e  $OH$ . De acordo com Westbrook e Dryer (1984) a reação do hidrogênio molecular ( $H_2$ ) com o gás oxigênio ( $O_2$ ) faz parte do sub-mecanismo reacional  $H_2-O_2$  dentro do processo de combustão de hidrocarbonetos, considerada como uma das reações de iniciação de tal sub-mecanismo.

Após a exposição do metano ao oxigênio nascente, dar-se-á início ao processo de oxidação pela abstração de hidrogênio da molécula de metano. Forma-se uma cadeia de radicais livres, alquilas e peróxidos, extremamente lábil, permitindo para o desenvolvimento matemático desacoplar o mecanismo de formação de radicais da taxa de formação de formaldeído. A taxa de oxidação é um processo lento diante da instabilidade dos radicais livres formados a partir da cisão das ligações.

O esquema apresentado na Fig. 4.1, ilustra a exposição do metano ao oxigênio e, sua oxidação até a formação de formaldeído e moléculas de água. O metanol que é formado na fase intermediária da oxidação do metano oxida instantaneamente a formaldeído, conforme indicado nas Eqs. (4.2) e (4.3).

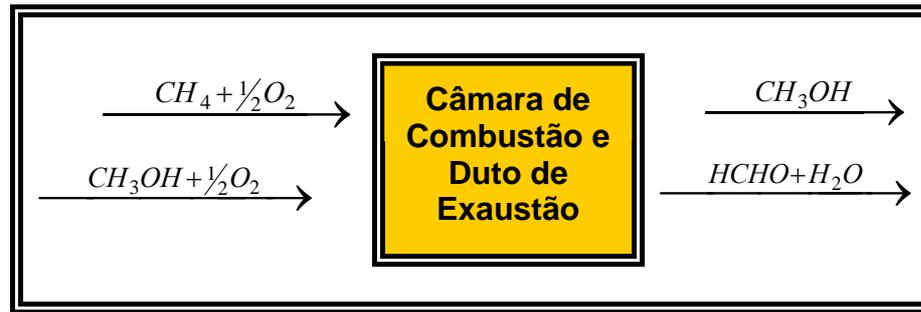
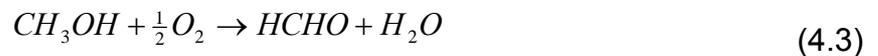


Figura 4.1 – Oxidação do metano a formaldeído



O princípio básico para modelagem das equações químicas desenvolvida para determinar a taxa de formação de formaldeído a partir da oxidação do metano, podem ser representadas conforme Eqs. (4.2) e (4.3), onde o primeiro produto da reação de oxidação deste hidrocarboneto é o metanol que também por um processo de formação de radicais livres se oxida a formaldeído na presença do oxigênio remanescente, face das condições de temperatura, tempo de exposição e homogeneidade o qual as substâncias estão expostas. É fato que os produtos de combustão eliminados pela câmara de combustão, são substâncias que se comportam como gases inertes diante a reação de oxidação do metano e não tem influência sobre o arranjo molecular dos átomos nesta reação de oxidação. Entretanto, a reação de oxidação do metano pode ser tratada isoladamente.

Seguiu-se neste trabalho a mesma linha de raciocínio de Zeldovich et al (1947), que determina a taxa de oxidação e formação de óxidos de nitrogênio ( $NO$ ) e nitrogênio molecular ( $N$ ), a partir da oxidação do gás nitrogênio ( $N_2$ ). O mecanismo completo foi implementado por Lavoie (1979) com a adição de uma terceira equação

química no processo de formação de NO. Assim, a taxa de oxidação do metano e formação de formaldeído pressupõe que as Eqs. (4.2) e (4.3) determinam o princípio básico do desenvolvimento da taxa de oxidação de metano e formação de formaldeído. A expressão desenvolvida por Lavoie (1979) é baseada na teoria de Arrhenius, na qual substâncias químicas sob condições de temperatura e pressão favoráveis são capazes de reagirem entre si num processo de oxidação dando origem a novos produtos. A correlação determina a taxa de oxidação nas reações químicas binárias, baseado nos princípios de reatividade química de quebra e formação de moléculas.

#### 4.3.1.1 Modelagem da Oxidação do Metano a Formaldeído

A formação de formaldeído a partir da oxidação do metano ocorre a uma velocidade moderada, a qual, permite ser avaliada em um dado intervalo de tempo em que a reação acontece. Para determinar a taxa de formação de formaldeído a partir da oxidação do metano é necessário estabelecer a constante de equilíbrio da reação de oxidação, para isso, inicialmente, introduzir-se-á o princípio de equilíbrio de uma reação química representada pela Eq. (4.4), corretamente balanceada:



onde,  $M_a$ ,  $M_b$ ,  $M_c$  e  $M_d$  são substâncias quaisquer e  $a$ ,  $b$ ,  $c$  e  $d$  são coeficientes estequiométricos. No tempo zero, quando a reação está para começar, têm-se apenas os reagentes. A partir do instante em que a reação inicia, as quantidades de

reagentes começam a diminuir progressivamente, na mesma proporção que os produtos começam a surgir, em quantidades que vão até que a reação atinja seu equilíbrio químico ou cesse. Para que o cálculo da velocidade média da reação seja o mesmo em função de qualquer componente da reação, no mesmo intervalo de tempo, a IUPAC (International Union of Pure Applied Chemistry) estabeleceu, por convenção, que a velocidade média da reação é o módulo da velocidade de consumo de um dos reagentes ou da velocidade de formação de um dos produtos, dividido pelo respectivo coeficiente da substância na equação da reação corretamente balanceada. Assim, tem-se para a velocidade média da reação a Eq. (4.5):

$$V_m = -\frac{1}{a} \cdot \frac{\Delta[M_a]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \cdot \frac{\Delta[M_b]}{\Delta t} = +\frac{1}{c} \cdot \frac{\Delta[M_c]}{\Delta t} = +\frac{1}{d} \cdot \frac{\Delta[M_d]}{\Delta t} \quad (4.5)$$

Para determinar a velocidade da reação num dado instante é necessário conhecer sua velocidade instantânea ( $V_{ist}$ ) que é o limite da velocidade média ( $V_m$ ) quando o intervalo de tempo ( $\Delta t$ ) tende a zero, para qualquer substância participante da reação, conforme representado na Eq. (4.6)

$$V_{ist} = \lim_{t \rightarrow 0} V_m \quad \text{ou} \quad V_{ist} = \lim_{t \rightarrow 0} \frac{\Delta[ ]}{\Delta t} \quad (4.6)$$

Como matematicamente este limite corresponde à derivada da concentração molar da substância participante em relação à derivada do tempo, pode-se reescrever a Eq. (4.6) como:

$$V_{ist} = \frac{d[ ]}{dt} \quad (4.7)$$

#### 4.3.1.2 Constante de Equilíbrio da Oxidação do Metano a Formaldeído

Quando uma reação é reversível, as reações direta e inversa ocorrem simultaneamente. O equilíbrio químico fica caracterizado quando as velocidades das reações direta e inversa se igualam. As concentrações de reagentes e produtos, porém, raramente são iguais num sistema em equilíbrio. Desse modo, é comum dizermos que determinado equilíbrio “tende para a direita” no sentido da reação inversa ou “tende para a esquerda” no sentido da reação direta. O conceito de reversibilidade de reação é aqui introduzido apenas para determinar uma constante de equilíbrio da reação de oxidação do metano e, não implica que a reação de oxidação do metano a formaldeído, nos motores de ignição por centelha, seja um processo reversível.

Para determinar, quantitativamente, para qual lado tende a reação em equilíbrio, define-se a constante de equilíbrio  $K$  da reação de oxidação do metano em termos de concentração molar ( $K_c$ ) e em termos de pressão parcial ( $K_p$ ) das substâncias participantes desta reação de oxidação. Para o desenvolvimento da modelagem numérica do processo de oxidação do metano, inicialmente, utiliza-se reações genéricas.

Para tal, considera-se a reação elementar, genérica, reversível, conforme Eq. (4.8)



Pela equação da velocidade tem-se para as reações direta e inversa as Eqs. (4.9) e (4.10), respectivamente.

$$V_{direta} = k_{direto} [M_a]^a \cdot [M_b]^b \quad (4.9)$$

$$V_{inversa} = k_{inverso} [M_c]^c \cdot [M_d]^d \quad (4.10)$$

No equilíbrio  $V_{direta} = V_{inversa}$ ; então, o equilíbrio é representado conforme a Eq. (4.11)

$$k_{direto} [M_a]^a \cdot [M_b]^b = k_{inverso} [M_c]^c \cdot [M_d]^d \quad (4.11)$$

Fazendo a conversão de notação para as equações acima teremos a representação, geral, conforme Eqs. (4.12) e (4.13)

$$R^+ = -\frac{d[M_a]^+}{dt} = \frac{d[M_c]^+}{dt} = k^+ [M_a] \cdot [M_b] \quad (4.12)$$

$$R^- = -\frac{d[M_c]^-}{dt} = \frac{d[M_a]^-}{dt} = k^- [M_c] \cdot [M_d] \quad (4.13)$$

Aplicando estas equações para a reação de oxidação do metano representada pelas Eqs. (4.2) e (4.3), tem-se o conjunto de equações:

$$R_1^+ = -\frac{d[CH_4]^+}{dt} = \frac{d[CH_3OH]^+}{dt} = k_1^+ [CH_4] \cdot [O_2] \quad (4.14)$$

$$R_2^+ = -\frac{d[CH_3OH]^+}{dt} = \frac{d[HCHO]^+}{dt} = k_2^+ [CH_3OH] \cdot [O_2] \quad (4.15)$$

$$R_1^- = -\frac{d[CH_3OH]^-}{dt} = \frac{d[CH_4]^-}{dt} = k_1^- [CH_3OH] \quad (4.16)$$

$$R_2^- = -\frac{d[HCHO]^-}{dt} = \frac{d[CH_3OH]^-}{dt} = k_2^- [HCHO] \cdot [H_2O] \quad (4.17)$$

onde  $k^+$  é a constante da reação direta, no sentido dos reagentes para os produtos e,  $k^-$  a constante da reação inversa, no sentido dos produtos para os reagentes. Assim, a Eq. (4.11) pode ser representada de acordo com a Eq. (4.18).

$$R^+ - R^- = \frac{d[M_c]^+}{dt} + \frac{d[M_c]^-}{dt} = -\frac{d[M_a]^+}{dt} - \frac{d[M_a]^-}{dt} \quad (4.18)$$

donde tem-se, no equilíbrio:

$$R^+ - R^- = k^+[M_a] \cdot [M_b] - k^- [M_c] \cdot [M_d] \quad (4.19)$$

Logo, pode-se representar esta equação conforme Eq. (4.20)

$$\sum_{i=1}^n \nu_{Ri} M_{Ri} = \sum_{i=1}^m \nu_{Pi} M_{Pi} \quad (4.20)$$

onde  $\nu_i$  é o coeficiente estequiométrico dos componentes  $M_i$  e os subscritos  $R$  e  $P$  representam reagentes e produtos, respectivamente, e  $n$  espécies dos reagentes e  $m$  espécies dos produtos.

A taxa de reação direta  $R^+$  e taxa de reação inversa  $R^-$  são dadas por:

$$R^+ = k^+ \prod_{i=1}^n [M_{Ri}]^{\nu_{Ri}} \quad (4.21)$$

$$R^- = k^- \prod_{i=1}^m [M_{Pi}]^{\nu_{Pi}} \quad (4.22)$$

Logo as taxas puras de consumo de reagentes e formação de produtos em um dado instante, são:

$$-\frac{d[M_{Ri}]}{dt} = \nu_{Ri} \cdot [R^+ - R^-] \quad (4.23)$$

$$\frac{d[M_{Pi}]}{dt} = \nu_{Pi} \cdot [R^+ - R^-] \quad (4.24)$$

A constante  $k$ , usualmente segue a forma de Arrhenius:

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{R \cdot T}\right) \quad (4.25)$$

onde  $A$  é chamado de freqüência ou fator pré-exponencial e por ventura uma função de temperatura.  $E_A$  é a energia de ativação, isto é, quantidade mínima de energia necessária para que a colisão entre as partículas dos reagentes, feita numa orientação favorável, seja efetiva. O fator Boltzmann  $\exp(E_A/RT)$  define a fração de todas colisões da energia principal suficiente para fazer com que a reação aconteça. A função subordinada de  $k$  em  $T$  e a constante da forma de Arrhenius, Eq. (4.25) são determinadas experimentalmente.

As taxas de reação em direção aos produtos e reagentes são numericamente equivalentes. Assim, tem-se:

$$R^+ - R^- = 0 \quad (4.26)$$

Logo, a constante de equilíbrio em termos de concentração molar ( $K_c$ ) é definida como o quociente entre o  $k_{direto}$  e  $k_{inverso}$ , isto é, entre  $k^+$  e  $k^-$ , conforme Eq.

(4.27), que representa a lei da ação das massas estabelecida por Guldberg e Waage, 1863.

$$\frac{k^+}{k^-} = \frac{[M_c]^c \cdot [M_d]^d}{[M_a]^a \cdot [M_b]^b} = K_c \quad (4.27)$$

$K_c$  é a constante de equilíbrio baseada na concentração definida pelas Eqs. (4.28) e (4.29):

$$K_c = \prod_i [M_i]^{v_i} \quad (4.28)$$

A constante de equilíbrio  $K$  em termos de pressão parcial ( $K_p$ ), é análoga à definição de  $K_c$ . Considerando a reação genérica representada pela Eq. (4.8) nas condições descritas anteriormente, tem-se:

$$K_p = \frac{[pM_c]^c \cdot [pM_d]^d}{[pM_a]^a \cdot [pM_b]^b} \quad (4.29)$$

Onde  $p$  indica pressão parcial dos componentes. A Eq. (4.29) pode ser representada de forma simplificada conforme Eq. (4.30)

$$K_p = \prod_i \left[ \frac{p_i}{p_0} \right]^{v_i} \quad (4.30)$$

A relação entre as equações de  $K_c$  e  $K_p$  é:

$$K_p = K_c \cdot (\bar{R} \cdot T)^{\sum_i v_i} \quad (4.31)$$

Para  $p_0 = 1 \text{ atm}$  e  $\sum_i \nu_i = 0$ ,  $K_p$  e  $K_c$  são iguais.

Logo, a taxa de formação de formaldeído ( $HCHO$ ), representada nas Eqs. (4.2) e (4.3) pela oxidação do metano, toma a forma:

$$\frac{d[HCHO]}{dt} = k_1^+ [CH_4] \cdot [O_2] + k_2^+ [CH_3OH] \cdot [O_2] - k_1^- [CH_3OH] - k_2^- [HCHO] \cdot [H_2O] \quad (4.32)$$

e  $[ ]$  corresponde à concentração em  $gmols/cm^3$  (gramas mols por centímetro cúbico) e os  $k_i$  são determinados conforme teorema já descrito e Eq. (4.25).

Uma relação similar à Eq. (4.32) pode ser utilizada para  $d[CH_3OH]/dt$ :

$$\frac{d[CH_3OH]}{dt} = k_1^+ [CH_4] \cdot [O_2] - k_2^+ [CH_3OH] \cdot [O_2] - k_1^- [CH_3OH] + k_2^- [HCHO] \cdot [H_2O] \quad (4.33)$$

A Eq. (4.33) é utilizada para eliminar  $[CH_3OH]$ , assim a taxa de formação de formaldeído  $[HCHO]$ , fica:

$$\frac{d[HCHO]}{dt} = 2 \cdot k_1^+ [CH_4] \cdot [O_2] \cdot \frac{1 - [CH_3OH]^2 / (K \cdot [CH_4] \cdot [O_2])}{1 + k_1^- [CH_3OH] / k_2^+ [O_2]} \quad (4.34)$$

Onde:

$$K = \left( \frac{k_1^+}{k_1^-} \right) \cdot \left( \frac{k_2^+}{k_2^-} \right)$$

Para introduzir o equilíbrio é conveniente o uso da seguinte notação  $R_1 = k_1^+ [CH_4]_e [O_2]_e = k_1^- [CH_3OH]_e$ , onde  $[ ]_e$ , representa a concentração em equilíbrio para a taxa de reação representada pela Eq. (4.2) com definição similar para  $R_2 = k_2^+ [CH_3OH]_e [O_2]_e = k_2^- [HCHO]_e [H_2O]_e$ . Substituindo  $[CH_4]_e$ ,  $[O_2]_e$ ,  $[CH_3OH]_e$ ,  $[HCHO]_e$  e  $[H_2O]$  por  $[CH_4]$ ,  $[O_2]$ ,  $[CH_3OH]$ ,  $[HCHO]$  e  $[H_2O]$  na Eq. (4.34), tem-se:

$$\frac{d[HCHO]}{dt} = \frac{2 \cdot R_1 \{1 - ([CH_3OH]/[CH_3OH]_e)^2\}}{1 + ([CH_3OH]/[CH_3OH]_e)R_1/R_2} \quad (4.35)$$

Os valores típicos de  $R_1$  e  $R_1/R_2$ , podem ser obtidos experimentalmente.

A dependência na taxa de formação de  $CH_3OH$  com a temperatura pode ser demonstrada pela consideração do valor inicial de  $d[HCHO]/dt$ , onde  $[CH_3OH]/[CH_3OH]_e \ll 1$ . Então a Eq. (4.35) adquire a forma:

$$\frac{d[HCHO]}{dt} = 2 \cdot R_1 = 2 \cdot k_1^+ [CH_4]_e [O_2]_e \quad (4.36)$$

Como o oxigênio é primordial para a reação de oxidação, então, sua concentração de equilíbrio pode ser determinada considerando a reação de equilíbrio da Eq. (4.37) introduzida por Glarborg (1993) e pela Eq. (4.38)



$$[O]_e = \frac{K_{p(0)}[O_2]_e^{1/2}}{(\bar{R} \cdot T)^{1/2}} \quad (4.38)$$

$K_{p(0)}$  é a constante de equilíbrio da reação representada pela Eq. (4.37) e é dado pela seguinte equação:

$$K_{p(0)} = 3,6 \times 10^3 \cdot \exp\left(\frac{-31,090}{T}\right) \cdot atm^{1/2} \quad (4.39)$$

Combinando as Eqs. (4.36) (4.38) e (4.39) obtém-se o desenvolvimento da equação para determinar a taxa de formação de formaldeído a partir da oxidação do metano

$$\frac{d[HCHO]}{dt} = 2 \cdot k_1 \cdot \frac{3,6 \times 10^3 \cdot \exp\left(\frac{-31,090}{T}\right) \cdot atm^{1/2} \cdot [O_2]^{1/2}}{(R \cdot T)^{1/2}} \cdot [CH_4]$$

$$\frac{d[HCHO]}{dt} = 7200 \cdot k_1 \cdot \exp\left(\frac{-31,090}{T}\right) \cdot atm^{1/2} \cdot \frac{[O_2]^{1/2}}{(R \cdot T)^{1/2}} \cdot [CH_4]$$

$$\frac{d[HCHO]}{dt} = \frac{7200}{(R \cdot T)^{1/2}} \cdot k_1 \cdot \exp\left(\frac{-69,090}{T}\right) \cdot [O_2]^{1/2} \cdot [CH_4] \quad (4.40)$$

A constante da velocidade da reação  $k_1$  é determinada pela Eq. (4.41) da forma de Arrhenius proposta por Hunter et al (1995), para oxidação do etano a altas temperaturas e altas pressões.

$$k_1 = A \cdot T^n \cdot \exp\left(\frac{-E_A}{R \cdot T}\right) \quad (4.41)$$

Onde  $A$  é o fator pré-exponencial de Arrhenius,  $T$  a temperatura,  $n$  é o expoente da temperatura,  $E$  a energia de ativação e  $R$  a constante universal dos gases e, suas respectivas unidades de grandeza, estão listadas como segue.

$R \rightarrow$ Constante universal dos gases ( $8,31434 \times 10^{-3}$ )	$[kJ \text{ gmol}^{-1} \cdot K^{-1}]$
$E_A \rightarrow$ Energia de ativação	$[kJ \text{ gmol}^{-1}]$
$T \rightarrow$ Temperatura	$[K]$
$A \rightarrow$ Fator pré-exponencial de Arrhenius	$[cm^3 \text{ gmol}^{-1} \cdot s^{-1}]$
$AT^n \rightarrow$ primeira ordem	$[s^{-1}]$
segunda ordem	$[cm^3 \text{ gmol}^{-1} s^{-1}]$
terceira ordem	$[cm^6 \text{ gmol}^{-2} s^{-2}]$

Assim, substituindo  $k_I$  na Eq. (4.40) e reorganizando os termos obtêm-se a Eq. (4.42) que representa a taxa de formação de formaldeído ( $HCHO$ ) a partir da oxidação do metano.

$$\frac{d[HCHO]}{dt} = A \cdot T^n \cdot \exp\left(\frac{-E_A}{R \cdot T}\right) \cdot \frac{7200}{(R \cdot T)^{1/2}} \cdot \exp\left(\frac{-69.090}{T}\right) \cdot [O_2]^{1/2} \cdot [CH_4] \quad (4.42)$$

Esta equação representa a modelagem matemática, aqui desenvolvida, para determinar a quantidade de formaldeído produzido a partir da oxidação do metano em função do tempo de exposição, temperatura local e concentrações de metano e oxigênio presentes para a ocorrência da reação química de oxidação.

A unidade de medida para taxa de formação de formaldeído dada pela Eq. (4.42) é  $gmol/cm^3 \cdot s$  e, as constantes  $A$  e  $E_A$  assumem os valores aproximados de  $6,46 \times 10^{14} \text{ cm}^3/gmol \cdot s$  e  $179,9 \text{ kJ/gmol}$ , respectivamente, de acordo com Hunter et al (1995).

### 4.3.2 Modelagem da Formação de Acetaldeído da Oxidação do Etano

A formação de acetaldeído, também, ocorre na etapa intermediária da oxidação de um hidrocarboneto – o etano – na câmara de combustão, na região pós-frente de chama, e no duto de exaustão. Sua liberação depende da interrupção do processo de oxidação do hidrocarboneto. A primeira etapa de oxidação do etano é a formação de etanol, que se oxida a acetaldeído na presença de oxigênio. A oxidação do hidrocarboneto irá ocorrer na presença do gás oxigênio ( $O_2$ ) produzido na combustão incompleta da mistura combustível/ar e/ou do gás oxigênio contido no ar atmosférico que está nos dutos de exaustão.

O esquema da Fig. 4.2, ilustra a exposição do etano ao oxigênio e, sua oxidação até a formação de acetaldeído e moléculas de água. O etanol que é formado na fase intermediária da oxidação do etano oxida instantaneamente a acetaldeído, conforme indicado nas Eqs. (4.43) e (4.44).

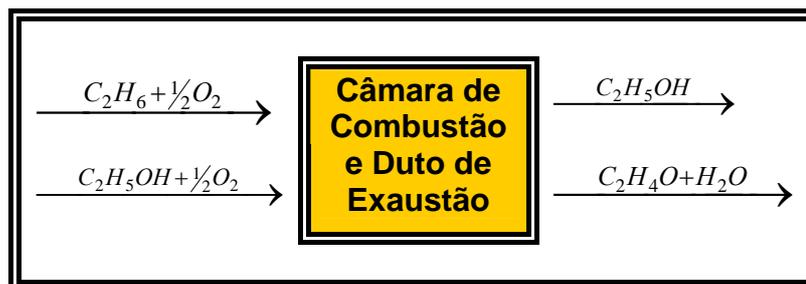
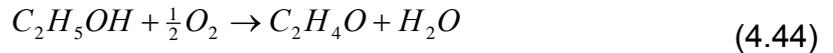


Figura 4.2 – Oxidação do etano a acetaldeído.

A equação de oxidação do etano pode ser representada conforme Eqs. (4.43) e (4.44), pois, os demais compostos provenientes da câmara de combustão se comportam como gases inertes nesta reação de oxidação e não é necessária a representação.



Seguindo a mesma linha de raciocínio de Zeldovich et al (1947), descrito na seção anterior, para determinar a taxa de oxidação de óxidos de nitrogênio ( $NO_x$ ), a expressão desenvolvida por Lavoie (1979) baseado na teoria de Arrhenius é adotada para o desenvolvimento de novas equações de oxidação. Logo, para as reações dadas pelas Eqs. (4.43) e (4.44), tem-se:

$$R_1^+ = -\frac{d[C_2H_6]^+}{dt} = \frac{d[C_2H_5OH]^+}{dt} = k_1^+ [C_2H_6] \cdot [O_2] \quad (4.45)$$

$$R_2^+ = -\frac{d[C_2H_5OH]^+}{dt} = \frac{d[C_2H_4O]^+}{dt} = k_2^+ [C_2H_5OH] \cdot [O_2] \quad (4.46)$$

$$R_1^- = -\frac{d[C_2H_5OH]^-}{dt} = \frac{d[C_2H_6]^-}{dt} = k_1^- [C_2H_5OH] \quad (4.47)$$

$$R_2^- = -\frac{d[C_2H_4O]^-}{dt} = \frac{d[C_2H_5OH]^-}{dt} = k_2^- [C_2H_4O] \cdot [H_2O] \quad (4.48)$$

Assim, a taxa de formação de acetaldeído ( $C_2H_4O$ ) toma a forma da Eq. (4.49):

$$\begin{aligned} \frac{d[C_2H_4O]}{dt} = & k_1^+ [C_2H_6] \cdot [O_2] + k_2^+ [C_2H_5OH] \cdot [O_2] \\ & - k_1^- [C_2H_5OH] - k_2^- [C_2H_4O] \cdot [H_2O] \end{aligned} \quad (4.49)$$

onde [ ] corresponde a concentração em  $gmols/cm^3$  (gramas mols por centímetro cúbico) e os  $k_i$  são determinados conforme teorema já descrito e Eq. (4.25).

Uma relação similar à Eq. (4.49) pode ser utilizada para  $d[C_2H_5OH]/dt$ :

$$\begin{aligned} \frac{d[C_2H_5OH]}{dt} = & k_1^+ [C_2H_6] \cdot [O_2] - k_2^+ [C_2H_5OH] \cdot [O_2] \\ & - k_1^- [C_2H_5OH] + k_2^- [C_2H_4O] \cdot [H_2O] \end{aligned} \quad (4.50)$$

A Eq. (4.50) é utilizada para eliminar  $[C_2H_5OH]$ , assim a taxa de formação de acetaldeído  $[C_2H_4O]$ , fica:

$$\frac{d[C_2H_4O]}{dt} = 2 \cdot k_1^+ [C_2H_6] \cdot [O_2] \cdot \frac{1 - [C_2H_5OH]^2 / (K \cdot [C_2H_6] \cdot [O_2])}{1 + k_1^- [C_2H_5OH] / k_2^+ [O_2]} \quad (4.51)$$

Onde

$$K = \left( \frac{k_1^+}{k_1^-} \right) \cdot \left( \frac{k_2^+}{k_2^-} \right)$$

Para introduzir o equilíbrio é conveniente o uso da seguinte notação  $R_1 = k_1^+ [C_2H_6]_e [O_2]_e = k_1^- [C_2H_5OH]_e$ , onde [ ]<sub>e</sub>, representa a concentração em equilíbrio para a taxa de reação representada pela Eq. (4.43) com definição similar para  $R_2 = k_2^+ [C_2H_5OH]_e [O_2]_e = k_2^- [C_2H_4O]_e [H_2O]_e$ . Substituindo  $[C_2H_6]_e$ ,  $[O_2]_e$ ,  $[C_2H_5OH]_e$ ,  $[C_2H_4O]_e$  e  $[H_2O]$  por  $[C_2H_6]$ ,  $[O_2]$ ,  $[C_2H_5OH]$ ,  $[C_2H_4O]$  e  $[H_2O]$  na Eq. (4.51), tem-se:

$$\frac{d[C_2H_4O]}{dt} = \frac{2 \cdot R_1 \left\{ 1 - \left( \frac{[C_2H_5OH]}{[C_2H_5OH]_e} \right)^2 \right\}}{1 + \left( \frac{[C_2H_5OH]}{[C_2H_5OH]_e} \right) R_1 / R_2} \quad (4.52)$$

Os valores típicos de  $R_1$  e  $R_1/R_2$ , podem ser obtidos experimentalmente.

A dependência da taxa de formação de  $C_2H_5OH$  com a alta temperatura pode ser demonstrada pela consideração do valor inicial de  $d[C_2H_4O]/dt$ , onde  $[C_2H_5OH]/[C_2H_5OH]_e \ll 1$ . Então a Eq. (4.52) adquire a forma:

$$\frac{d[C_2H_4O]}{dt} = 2 \cdot R_1 = 2 \cdot k_1^+ [C_2H_6]_e [O_2]_e \quad (4.53)$$

O equilíbrio da concentração do oxigênio atômico é dado pelas Eqs. (4.37), (4.38) e (4.39), conforme descrito na seção anterior.

Combinando as Eqs. (4.53) (4.38) e (4.39), obtém-se o desenvolvimento da equação para determinar a taxa de formação de acetaldeído a partir da oxidação do etano.

$$\frac{d[C_2H_4O]}{dt} = 2 \cdot k_1 \cdot \frac{3.6 \times 10^3 \cdot \exp\left(\frac{-31.090}{T}\right) \cdot atm^{1/2} \cdot [O_2]^{1/2}}{(R \cdot T)^{1/2}} \cdot [C_2H_6]$$

$$\frac{d[C_2H_4O]}{dt} = 7200 \cdot k_1 \cdot \exp\left(\frac{-31.090}{T}\right) \cdot atm^{1/2} \cdot \frac{[O_2]^{1/2}}{(R \cdot T)^{1/2}} \cdot [C_2H_6]$$

$$\frac{d[C_2H_4O]}{dt} = \frac{7200}{(R \cdot T)^{1/2}} \cdot k_1 \cdot \exp\left(\frac{-69.090}{T}\right) \cdot [O_2]^{1/2} \cdot [C_2H_6] \quad (4.54)$$

A constante da velocidade de reação  $k_1$  é determinada conforme Eq. (4.41).

Logo, substituindo  $k_1$  na Eq. (4.54) e reordenando os termos obtém-se a Eq. (4.55) que representa a taxa de formação de acetaldeído ( $C_2H_4O$ ) a partir da oxidação do hidrocarboneto etano.

$$\frac{d[C_2H_4O]}{dt} = A \cdot T^n \cdot \exp\left(\frac{-E_A}{R \cdot T}\right) \cdot \frac{7200}{(R \cdot T)^{1/2}} \cdot \exp\left(\frac{-69.090}{T}\right) \cdot [O_2]^{1/2} \cdot [C_2H_6] \quad (4.55)$$

Esta equação representa a modelagem matemática, proposta neste trabalho, para determinar a quantidade de acetaldeído produzido a partir da oxidação do etano em função do tempo de exposição, temperatura local e concentrações de etano e oxigênio presentes para a ocorrência da reação química de oxidação.

A unidade de medida para taxa de formação de acetaldeído dada pela Eq. (4.55) é  $gmol/cm^3.s$  e, as constantes  $A$  e  $E_A$  assumem os valores aproximados de  $3,98 \times 10^{13} cm^3/gmol.s$  e  $213,0 kJ/gmol$ , respectivamente, de acordo com Hunter et al (1995).

#### 4.3.3 Modelagem da Formação de Acetaldeído da Oxidação do Etanol

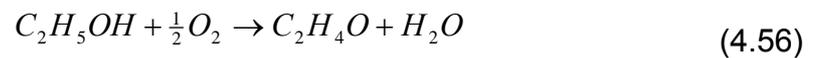
Seguindo a mesma linha de raciocínio utilizada para desenvolver as equações das taxas de formação de formaldeído e acetaldeído a partir de hidrocarbonetos, metano e etano. A formação de acetaldeído a partir do etanol ocorre na etapa intermediária da reação de oxidação do etanol na câmara de combustão região pós-frente de chama, e no duto de exaustão, no qual, sua liberação depende da interrupção do processo de oxidação. A primeira etapa de oxidação do etanol é a formação de acetaldeído e moléculas de água. A oxidação ocorre na presença do gás oxigênio ( $O_2$ ) produzido na combustão incompleta da mistura combustível-ar e/ou do gás oxigênio contido no ar atmosférico que está nos dutos de exaustão.

O esquema apresentado conforme Fig. 4.3, ilustra o processo de oxidação do etanol quando exposto ao gás oxigênio e em condições favoráveis para ocorrência da reação química.



Figura 4.3 – Oxidação do etanol a acetaldeído.

A equação de oxidação do etanol, que inicia na região pós-frente de chama na câmara de combustão e se propaga ao longo do duto de exaustão, pode ser representada conforme Eq. (4.56)



Pelo mesmo mecanismo demonstrado para o metano e etano o desenvolvimento da taxa de oxidação do etanol inicia-se pelo desenvolvimento da taxa de formação dos produtos da reação representada pela Eq. (4.56). Assim, tem-se as seguintes relações:

$$R^+ = -\frac{d[C_2H_5OH]^+}{dt} = \frac{d[C_2H_4O]^+}{dt} = k^+[C_2H_5OH] \cdot [O_2] \quad (4.57)$$

$$R^- = -\frac{d[C_2H_4O]^-}{dt} = \frac{d[C_2H_5OH]^-}{dt} = k^-[C_2H_4O] \cdot [H_2O] \quad (4.58)$$

Logo a taxa de formação de acetaldeído ( $C_2H_4O$ ) toma a forma da Eq. (4.59):

$$\frac{d[C_2H_4O]}{dt} = k^+ [C_2H_5OH] \cdot [O_2] - k^- [C_2H_4O] \cdot [H_2O] \quad (4.59)$$

onde [ ] corresponde a concentração em  $gmols/cm^3$  (gramas mols por centímetro cúbico) e  $k_i$  são determinados conforme teorema já descrito e Eq. (4.25).

$$\frac{d[C_2H_4O]}{dt} = 2 \cdot k_1^+ [C_2H_5OH] \cdot [O_2] \cdot \frac{1 - [C_2H_5OH]^2 / (K \cdot [C_2H_5OH])}{1 + k_1^- [C_2H_4O]} \quad (4.60)$$

Onde

$$K = \left( \frac{k_1^+}{k_1^-} \right)$$

Para introduzir o equilíbrio é conveniente o uso da seguinte notação  $R_I = k_1^+ [C_2H_5OH]_e [O_2]_e = k_1^- [C_2H_4O]_e [H_2O]$ , onde [ ]<sub>e</sub>, representa a concentração em equilíbrio para a taxa de reação representada pela Eq. (4.56). Assim, a Eq. (4.60) pode ser representada conforme Eq. (4.61).

$$\frac{d[C_2H_4O]}{dt} = \frac{2 \cdot R_I \{1 - ([C_2H_4O]/[C_2H_4O]_e)^2\}}{1 + ([C_2H_4O]/[C_2H_4O]_e) R_I} \quad (4.61)$$

O valor típico de  $R_I$  pode ser obtido experimentalmente.

A dependência da taxa de formação de  $C_2H_4O$  com a alta temperatura pode ser demonstrada pela consideração do valor inicial de  $d[C_2H_4O]/dt$ , onde  $[C_2H_4O]/[C_2H_4O]_e \ll 1$ . Então a Eq. (4.61) adquire a forma:

$$\frac{d[C_2H_4O]}{dt} = 2 \cdot R_1 = 2 \cdot k_1^+ [C_2H_5OH]_e [O_2]_e \quad (4.62)$$

O equilíbrio da concentração do oxigênio atômico é dado pelas Eqs. (4.37), (4.38) e (4.39), conforme descrito nas seções anteriores.

Combinando as Eqs. (4.62) (4.38) e (4.39), obtém-se o desenvolvimento da equação para determinar a taxa de formação de acetaldeído a partir da oxidação do etanol.

$$\frac{d[C_2H_4O]}{dt} = 2 \cdot k_1 \cdot \frac{3.6 \times 10^3 \cdot \exp\left(\frac{-31.090}{T}\right) \cdot atm^{1/2} \cdot [O_2]^{1/2}}{(R \cdot T)^{1/2}} \cdot [C_2H_5OH]$$

$$\frac{d[C_2H_4O]}{dt} = 7200 \cdot k_1 \cdot \exp\left(\frac{-31.090}{T}\right) \cdot atm^{1/2} \cdot \frac{[O_2]^{1/2}}{(R \cdot T)^{1/2}} \cdot [C_2H_5OH]$$

$$\frac{d[C_2H_4O]}{dt} = \frac{7200}{(R \cdot T)^{1/2}} \cdot k_1 \cdot \exp\left(\frac{-69.090}{T}\right) \cdot [O_2]^{1/2} \cdot [C_2H_5OH] \quad (4.63)$$

A constante  $k_1$  é determinada conforme Eq. (4.41).

Logo, substituindo  $k_1$  na Eq. (4.63) e reorganizando os termos obtém-se a Eq. (4.64) que representa a taxa de formação de acetaldeído ( $C_2H_4O$ ) a partir da oxidação do etanol.

$$\frac{d[C_2H_4O]}{dt} = A \cdot T^n \cdot \exp\left(\frac{-E_A}{R \cdot T}\right) \cdot \frac{7200}{(R \cdot T)^{1/2}} \cdot \exp\left(\frac{-69.090}{T}\right) \cdot [O_2]^{1/2} \cdot [C_2H_5OH] \quad (4.64)$$

Esta equação representa a modelagem matemática desenvolvida neste trabalho para determinar a quantidade de acetaldeído produzido a partir da oxidação do etanol em função do tempo de exposição, temperatura de exaustão e concentrações de etanol e oxigênio presentes para a ocorrência da reação química de oxidação.

A unidade de medida para taxa de formação de acetaldeído dada pela Eq. (4.64) é  $gmol/cm^3.s$  e, as constantes  $A$  e  $E_A$  assumem os valores aproximados de  $1,12 \times 10^{13} cm^3/gmol.s$  e  $127,3 kJ/gmol$ , respectivamente, de acordo com Hunter et al (1995).

#### 4.4 CONVERSÃO DOS RESULTADOS PARA PPM

As equações das seções anteriores fornecem as taxas de formação de aldeídos expressas em  $gmol/cm^3.s$ , e podem ser convertidos em  $ppm$  em função do volume do cilindro e da rotação na qual o motor está operando. A taxa de formação de aldeídos expressa em  $ppm$  é a quantidade da taxa de aldeídos em um intervalo de tempo pela taxa total dos gases de exaustão no tempo de cada ciclo em que o motor está operando:

$$X_{C_xH_yO} = \frac{n_{C_xH_yO}}{n_{TOT}} \cdot 10^6 \quad (4.65)$$

onde  $X_{C_xH_yO}$  é a fração molar do componente  $C_xH_yO$  ( $ppm$ ),  $n_{C_xH_yO}$  é o número de moles do componente  $C_xH_yO$  presente no gás de exaustão ( $kmol$ ) e  $n_{TOT}$  é a soma dos números de moles dos componentes do gás de exaustão ( $kmol$ ).

O resultado da taxa de formação de aldeídos obtido pelas Eqs. (4.42), (4.55) e (4.64) indica a concentração molar de aldeídos produzidos em um intervalo de tempo e pode ser expressa conforme a seguinte equação:

$$\frac{1}{\forall} \frac{dn_{C_xH_yO}}{dt} \approx \frac{1}{\forall_{CIL}} \cdot \frac{n_{C_xH_yO}}{t_{ciclo}} \times 10^{-3} \quad (4.66)$$

onde  $\forall_{CIL}$  é o volume da cilindrada ( $m^3$ ) e  $t_{ciclo}$  é o tempo de duração de um ciclo do motor ( $s$ ). O lado esquerdo da equação é a taxa formação do componente  $C_xH_yO$  ( $gmol/cm^3.s$ ).

O tempo de duração de um ciclo do motor é determinado em função da rotação em que o motor está operando:

$$t_{ciclo} = 2 \left( \frac{N}{60} \right)^{-1} \quad (4.67)$$

onde  $N$  é a velocidade de rotação do motor, em  $rev/min$ . Conhecido o tempo de cada ciclo e considerando que os gases de exaustão assumem o comportamento do gás ideal, o número de moles total do gás de exaustão é calculado por:

$$\frac{n_{TOT}}{\forall_{CIL}} = \frac{P_{exh}}{\bar{R}T_{exh}} \quad (4.68)$$

onde  $P_{exh}$  é a pressão de exaustão ( $kPa$ ),  $T_{exh}$  é a temperatura de exaustão ( $K$ ) e  $\bar{R}$  é a constante universal dos gases ( $\bar{R} = 8,31434 \text{ kJ/kmol.K}$ ).

Combinando as Eqs. (4.65) a (4.68), tem-se:

$$\frac{1}{\forall} \frac{dn_{C_xH_yO}}{dt} \approx \frac{N}{120} \frac{P_{exh}}{RT_{exh}} X_{C_xH_yO} \times 10^{-9} \quad (4.69)$$

#### 4.5 ALDEÍDOS NA EXAUSTÃO

A concentração de formaldeído e acetaldeído, projetados na exaustão dos motores de combustão interna de ignição por centelha, é a soma das quantidades produzidas nas reações de oxidação do metano, etano e do etanol, e quantidades muito pequenas da hidratação de outros hidrocarbonetos como o etino, conforme apresentado nas seções anteriores.

Os álcoois e hidrocarbonetos provenientes da câmara de combustão iniciam o processo de oxidação, ainda, dentro da câmara, na região pós-frente de chama. Durante o escoamento destes gases ao longo do duto de exaustão ocorre queda da temperatura, fazendo com que o processo de oxidação diminua. A reação química de oxidação produzindo aldeídos ocorre dentro da câmara de combustão e em toda extensão do duto de exaustão; porém, ao passo que a temperatura dos gases diminui, ocorre a diminuição dos reagentes oxidados.

#### 4.6 RECURSOS COMPUTACIONAIS

Para implementação do modelo matemático foram utilizados como recursos computacionais os softwares Matlab® versão 6.5.0.18091 3a Release 13 e Mathcad®

2000 professional. São programas computacionais dirigidos ao auxílio na solução de problemas de engenharia e cálculos matemáticos. Estas versões permitem o bom ajuste na apresentação e organização de equações matemáticas complexas que demandam longos períodos de escrita auxiliando na boa ordenação de incógnitas e boas aproximações de erros de entroncamentos e desvios padrões.

O capítulo seguinte traz os resultados obtidos pela simulação da modelagem matemática desenvolvida neste trabalho e as discussões pertinentes à taxa de formação de aldeídos.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 INTRODUÇÃO

São apresentados neste capítulo os resultados obtidos pela simulação da modelagem numérica comparados a resultados obtidos experimentalmente por testes realizados por Zárante (2007) para verificar a concentração de aldeídos nos motores de combustão interna que operam com etanol. As Figs. 5.1 a 5.7 elucidam os resultados da simulação numérica baseada no modelo matemático desenvolvido neste trabalho.

### 5.2 CONCENTRAÇÃO DE ALDEÍDOS NA EXAUSTÃO

Os resultados aqui apresentados foram obtidos pela modelagem numérica desenvolvida neste trabalho em função da temperatura e concentração em que os gases de combustão são liberados pela válvula de exaustão. Os dados apresentados nas tabelas e gráficos nesta seção, representando a taxa de formação de aldeídos pela oxidação de metano, etano e etanol, foram obtidos a partir das equações das taxas de oxidação desenvolvidas no Cap. 4.

A Tab. 5.1 traz as concentrações de formaldeído ( $HCHO$ ) obtidas pela modelagem numérica a partir da oxidação de metano, em função da temperatura dos gases de exaustão e da concentração de metano e oxigênio na região pós-frente de chama e no duto de exaustão. Contudo os resultados obtidos por Zárante

(2007), para o metano, a concentração média foi obtida em ppm de metano e, quando convertida para o motor testado está na faixa de  $1 \times 10^{-9} \text{ gmol/cm}^3$ , recordando que diversos fatores contribuem para a variação da concentração de metano na exaustão, dentre eles cita-se a rotação do motor e a temperatura dos gases de exaustão como principais contribuintes. A concentração de oxigênio foi considerada igual à concentração do metano com base na reação de oxidação do metano corretamente balanceada apresentada no Cap. 3.

Tabela 5.1 – Concentração de formaldeído a partir da oxidação do metano.

<b>Temperatura de exaustão (K)</b>	<b>Formaldeído (<math>\text{gmols/cm}^3.\text{s}</math>)</b>	<b>Formaldeído (ppm)</b>
901,65	$2,316 \times 10^{-6}$	$1,382 \times 10^{-1}$
1035,15	$3,658 \times 10^{-5}$	1,670
1073,25	$7,036 \times 10^{-5}$	2,498
1093,35	$9,742 \times 10^{-5}$	2,819

A Tab. 5.2 traz as concentrações de acetaldeído ( $\text{CH}_3\text{CHO}$ ) obtidas pela modelagem numérica a partir da oxidação do etano, em função da temperatura dos gases de exaustão e da concentração de etano e oxigênio na região pós-frente de chama e no duto de exaustão. A concentração média de etano não foi obtida experimentalmente. Assim, para os cálculos teóricos considerou-se sua concentração igual a concentração de metano, na faixa de  $1 \times 10^{-9} \text{ gmol/cm}^3$ . Este valor também varia de acordo com a rotação do motor e a temperatura dos gases de exaustão.

A Tab. 5.3 mostra as concentrações de acetaldeído ( $\text{CH}_3\text{CHO}$ ) obtidas pela modelagem numérica a partir da oxidação do etanol, em função da temperatura dos

gases de exaustão e da concentração de etanol e oxigênio na região pós-frente de chama e no duto de exaustão. Com base nos resultados obtidos por Zárante (2007), a concentração média do etanol para o motor testado está na faixa de  $4 \times 10^{-9}$   $gmol/cm^3$ . Esta concentração, também, varia de acordo com a rotação do motor e a temperatura dos gases de exaustão. A concentração de oxigênio foi considerada a metade da concentração do etanol ( $2 \times 10^{-9}$   $gmol/cm^3$ ) com base no balanceamento da reação de oxidação do etanol apresentada no Cap. 3.

As Tabs. 5.1 a 5.3 se referem à concentração de formaldeído e acetaldeído em função da temperatura de exaustão. Esta concentração varia, também, conforme a concentração de hidrocarbonetos e álcoois não queimados liberados pela câmara de combustão. Contudo, quando há falta de algum reagente, a reação cessa e, quando há excesso de reagente, a parcela excedente não reage. Portanto, para estas tabelas os valores foram obtidos para a reação corretamente balanceada, não considerando falta ou excesso de reagentes.

Tabela 5.2 – Concentração de acetaldeído a partir da oxidação do etano.

<b>Temperatura de exaustão (K)</b>	<b>Acetaldeído (<math>gmols/cm^3.s</math>)</b>	<b>Acetaldeído (ppm)</b>
901,65	$1,725 \times 10^{-9}$	$1,029 \times 10^{-4}$
1035,15	$4,816 \times 10^{-8}$	$2,199 \times 10^{-3}$
1073,25	$1,062 \times 10^{-7}$	$3,771 \times 10^{-3}$
1093,35	$1,574 \times 10^{-7}$	$4,555 \times 10^{-3}$

Tabela 5.3 – Concentração de acetaldeído a partir da oxidação do etanol.

Temperatura de exaustão (K)	Acetaldeído ( $gmols/cm^3.s$ )	Acetaldeído (ppm)
901,65	$2,533 \times 10^{-4}$	15,11
1035,15	$1,618 \times 10^{-3}$	73,88
1073,25	$2,505 \times 10^{-3}$	88,94
1093,35	$3,113 \times 10^{-3}$	90,08

As Figs. 5.1 a 5.3 ilustram a variação da fração molar de formaldeído e acetaldeído a partir da oxidação do metano, etano e do etanol em função da temperatura de exaustão.

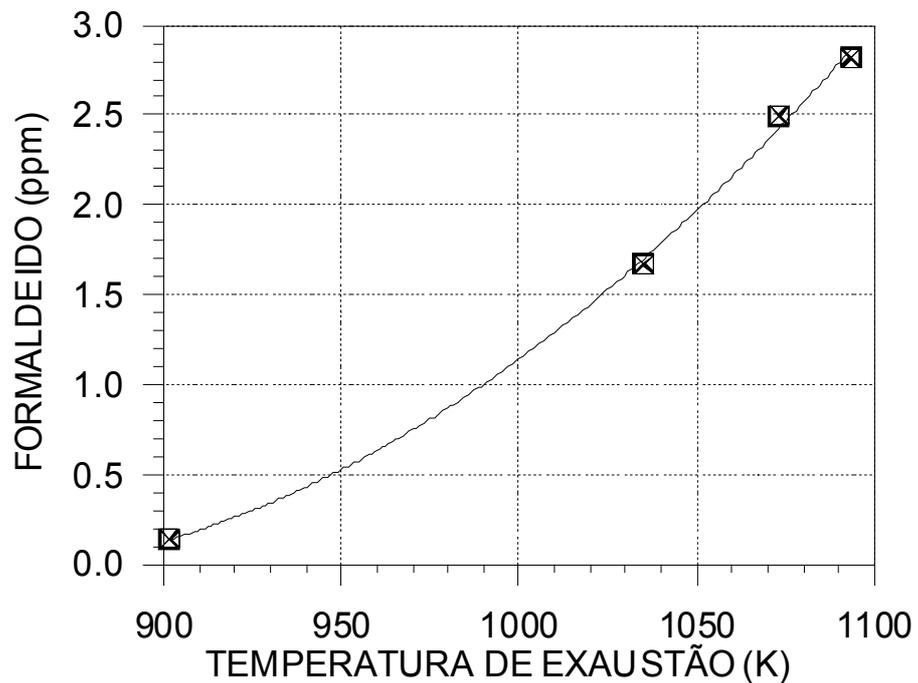


Figura 5.1 – Variação com a temperatura do formaldeído formado a partir da oxidação do metano.

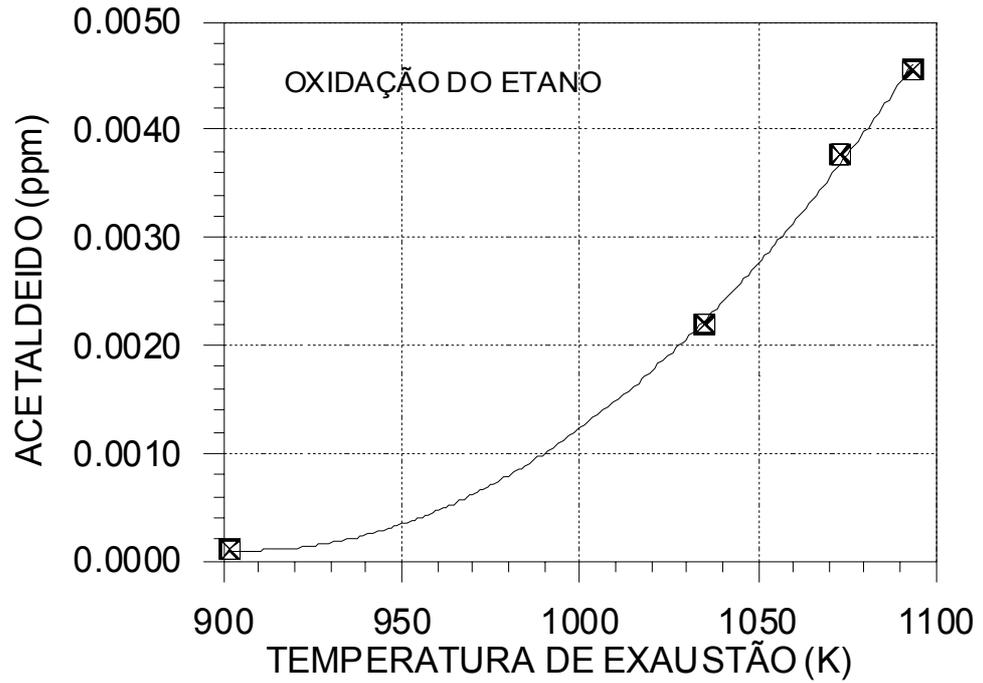


Figura 5.2 – Variação com a temperatura do acetaldeído formado a partir da oxidação do etano.

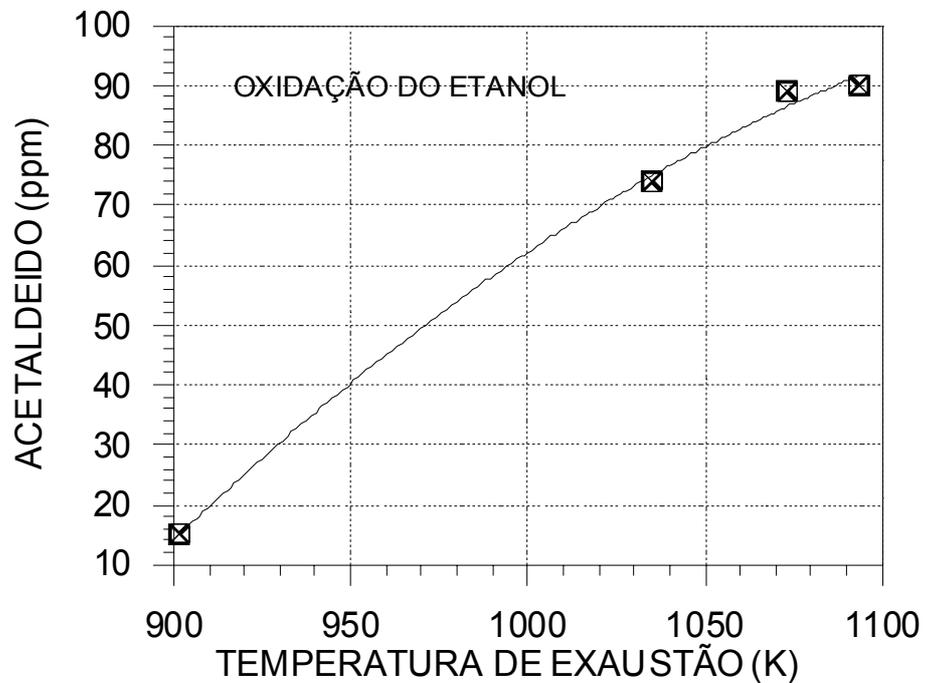


Figura 5.3 – Variação com a temperatura do acetaldeído formado a partir da oxidação do etanol.

As Figs. 5.2 e 5.3 mostram que a quantidade de acetaldeído resultante da oxidação do etano é praticamente desprezível frente àquela resultante da oxidação do etanol. A quantidade de acetaldeído total resultante da combustão do etanol é cerca de até 30 vezes superior à concentração de formaldeído produzido pelo metano, Figs. 5.1 e 5.3. Este resultado confirma a teoria descrita no Cap. 3, que previa maior quantidade de acetaldeído para a queima do etanol devido sua formação ser logo na primeira etapa da reação de oxidação.

A Fig. 5.4 mostra a fração molar total de acetaldeído em função da temperatura de exaustão, resultado da soma do acetaldeído formado a partir da oxidação do etano e do etanol.

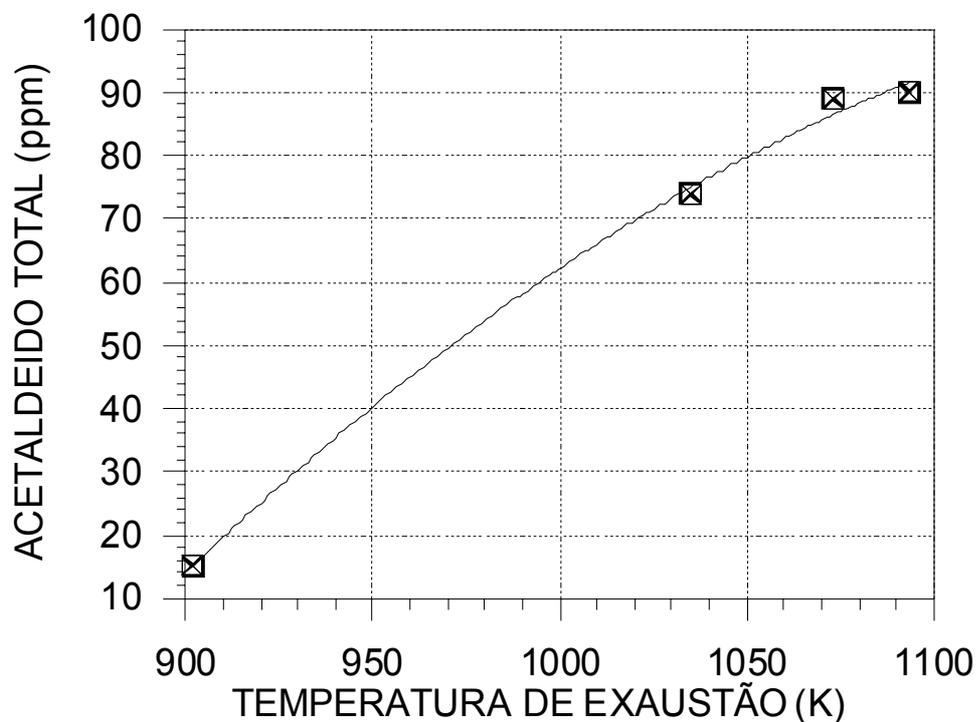


Figura 5.4 – Variação com a temperatura da concentração total de acetaldeído.

O acetaldeído produzido nos motores de combustão interna de ignição por centelha é um produto da oxidação parcial de etano e etanol e sua concentração final é a soma das parcelas produzidas nas oxidações destes compostos. A Fig. 5.4 demonstra a soma destas parcelas cuja curva explicita a contribuição ínfima de etano nas emissões de aldeídos pelos veículos automotores que operam com etanol.

As medições de aldeídos e a normalização dos limites permissíveis estabelecidos pelo PROCONVE, faz referência aos aldeídos totais eliminados pelos veículos automotores. A Fig. 5.5 indica a quantidade total de aldeídos dada pela soma de formaldeídos e acetaldeídos em função de variação da temperatura dos gases de exaustão.

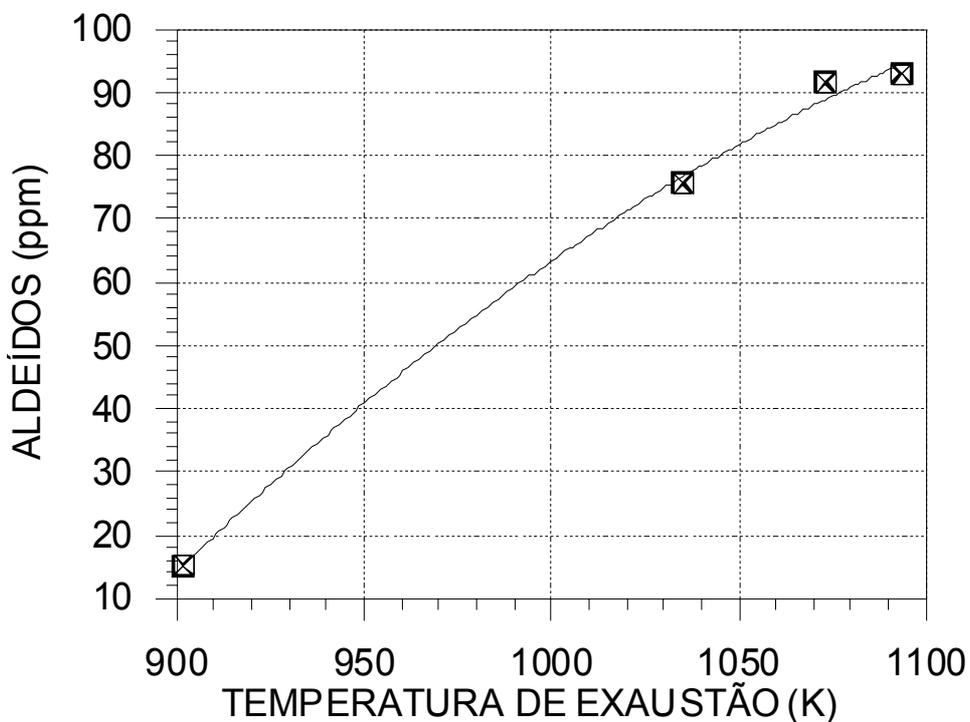


Figura 5.5 – Variação com a temperatura da concentração total de aldeídos.

As Figs 5.1 a 5.5 mostraram claramente que o incremento da temperatura contribui para evolução do processo de oxidação de hidrocarbonetos e etanol que produzem aldeídos, comportamento também observado por outros autores (Yano, 1980).

A Fig. 5.6 mostra a variação de formaldeído com a concentração de metano na exaustão. A Fig. 5.7 apresenta a variação de acetaldeído com a concentração de etanol na exaustão. As concentrações de metano e etanol utilizadas na simulação numérica são valores conhecidos obtidos experimentalmente por Zárante (2007) e são tabeladas no Apêndice A.

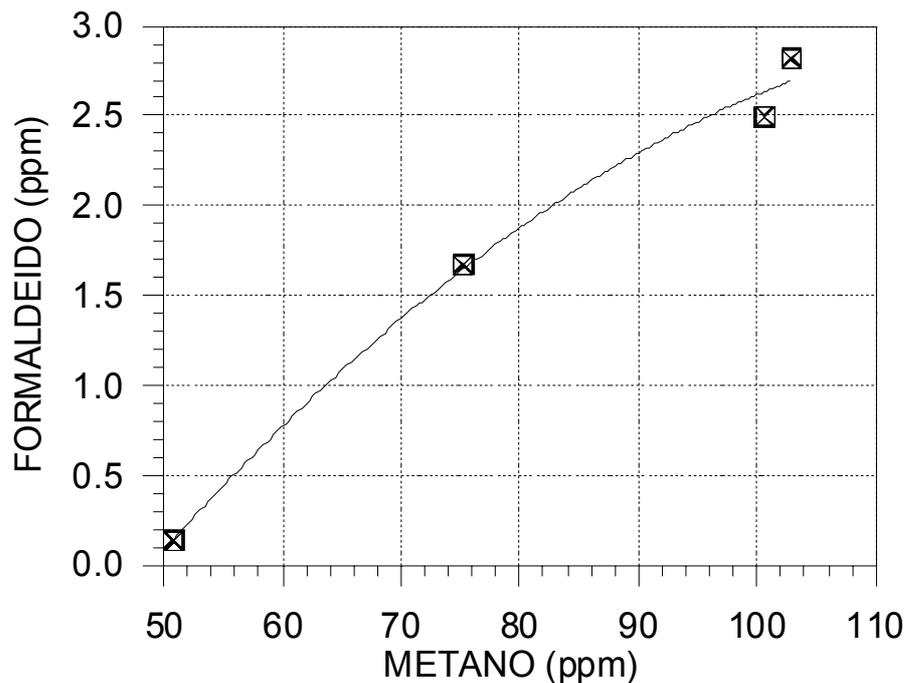


Figura 5.6 – Relação entre as concentrações de formaldeído e metano na exaustão.

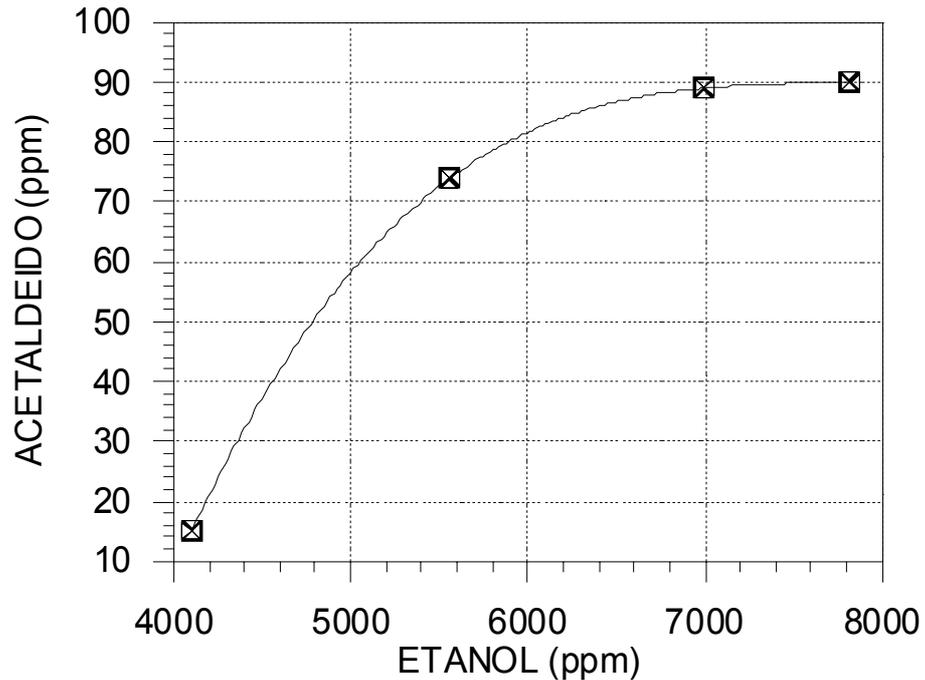


Figura 5.7 – Relação entre as concentrações de acetaldeído e etanol na exaustão.

Observa-se na Fig. 5.6 que a concentração de formaldeído é crescente com a concentração de metano na exaustão. Contudo, a influência da presença do metano no gás de exaustão na formação de formaldeído diminui com o aumento de sua concentração. Este resultado mostra que a formação de formaldeído sofre maior influência com o aumento da temperatura do gás de exaustão (Fig. 5.1) do que com aumento da concentração de metano (Fig. 5.6). Da mesma forma, a Fig. 5.7 mostra que a influência da presença de etanol não queimado no gás de exaustão para a formação de acetaldeído diminui com o aumento de sua concentração. Também neste caso a formação de acetaldeído é mais afetada pelo aumento da temperatura de exaustão (Fig. 5.4).

### 5.3 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os dados experimentais disponíveis permitiram a verificação das tendências do modelo numérico, uma vez que as concentrações de formaldeído e acetaldeído não eram disponíveis. Ainda, as concentrações de outros elementos formadores de aldeídos não eram conhecidas, como, por exemplo, o etano. Contudo, verificou-se que o modelo matemático aqui desenvolvido é capaz de calcular concentrações de aldeídos compatíveis com resultados observados na literatura. A influência observada da temperatura de exaustão e da concentração dos elementos formadores metano e etano também mostrou-se adequada. A disponibilidade das concentrações dos elementos de interesse e a discretização temporal e espacial da formação de aldeídos, iniciando na câmara de combustão e continuando no duto de exaustão, constituirão a evolução do presente modelo. Uma etapa posterior de desenvolvimento do modelo pode incluir considerações sobre turbulência e flutuação de temperatura.

A relação ar-combustível não tem influência direta nos resultados apresentados, pois, as equações da modelagem numérica desenvolvidas neste trabalho utilizam a concentração de hidrocarbonetos e etanol que escapam o processo de combustão e isto se sobrepõe à relação de ar-combustível injetado na câmara de combustão, isto é, os dados de entrada para simulação da modelagem numérica são variáveis em uma faixa elástica de concentração dos reagentes, hidrocarbonetos e etanol, que produzem aldeídos, independente da relação ar-combustível.

## **6 CONCLUSÕES**

### **6.1 PRÓLOGO**

As conclusões dos resultados obtidos pela modelagem numérica, utilizando dados de entrada compatíveis com os testes experimentais realizados por Zárante (2007), são apresentadas neste capítulo. São mostradas também sugestões para trabalhos futuros que poderão ser desenvolvidos para complementar o desenvolvimento científico nas emissões de aldeídos por motores de combustão interna de ignição por centelha que utilizam etanol como combustível.

### **6.2 MODELAGEM NUMÉRICA DAS EMISSÕES DE ALDEÍDOS**

- O modelo matemático desenvolvido é capaz de calcular com boa aproximação as concentrações de aldeídos produzidos a partir da oxidação de hidrocarbonetos e álcoois, compatíveis com resultados experimentais observados na literatura.
- Os resultados da modelagem numérica representam uma estimativa da concentração de aldeídos - formaldeído e acetaldeído - produzidos a partir da oxidação de hidrocarbonetos - metano e etano - e álcool combustível não queimado – etanol – na exaustão de motores com ignição por centelha.
- Os resultados obtidos pela modelagem numérica demonstram a relação intrínseca da temperatura de exaustão, do tempo de exposição às reações de

oxidação e das concentrações de metano, etano e etanol no gás de exaustão com a formação de aldeídos.

- As taxas de formação de formaldeído e acetaldeído terão seus níveis cada vez maiores pelo tempo de exposição, pela temperatura dos gases de exaustão e pela concentração dos componentes responsáveis pela sua formação.
- Os resultados da modelagem numérica explicitam a contribuição significativa do etanol para a formação de acetaldeído, aldeído de maior concentração nos motores de ignição por centelha que utilizam etanol como combustível.
- Conforme verificado através dos resultados da modelagem numérica, o etanol é o composto que produz maior concentração de aldeídos - o acetaldeído - nos motores de ignição por centelha.
- Para redução dos limites de aldeídos nos motores de ignição por centelha que utilizam o etanol como combustível é necessário otimizar processo de conversão de combustível na câmara de combustão, inibindo ao máximo a formação de etanol não queimado.
- Combustão a baixas temperaturas contribui para a emissão de aldeídos por favorecer a liberação de maiores quantidades de hidrocarbonetos e álcoois não queimados na câmara de combustão.

### **6.3 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

- Estudo da formação de aldeídos - formaldeído e acetaldeído - na combustão de misturas gasolina-etanol.

- Estudo da influência da temperatura na cinética química da reação de oxidação do metano, etano e etanol.
- Estudo da formação de aldeídos pela hidratação de etanol nos dutos de exaustão.
- Modelagem da formação de etanol não queimado na câmara de combustão.
- Determinação de propriedades termodinâmicas para aldeídos e álcool combustível utilizado nos motores de combustão interna.
- Modelagem das emissões de aldeídos em motores diesel utilizando combustível oxigenado (biodiesel).
- Validação do modelo de emissões de aldeídos com dados obtidos por cromatografia líquida de alto desempenho em teste padrão.
- Variação da temperatura de exaustão do motor a partir de outros parâmetros do motor e verificação do nível de aldeídos, hidrocarbonetos e etanol na exaustão.
- Realizar experimentos com maior precisão na medição de aldeídos por cromatografia gasosa para complementar a validação do modelo, utilizando outros modelos de motores de ignição por centelha de fabricação seriada.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT, NBR5484, 1985 – Motores Alternados de Combustão Interna de Ignição por Compressão (Diesel), de Ignição por Centelha (Otto), de Velocidade Angular Variável: Ensaio.
- ABNT, 1985, “Veículos Rodoviários Leves – Determinação de Hidrocarbonetos, Monóxidos de Carbono, Óxidos de Nitrogênio e Dióxido de Carbono no Gás de Escapamento”, Associação Brasileira de Normas Técnicas, ABNT, NBR6601.
- Akiyama, K. e Nakayama, A., 2005, “Analysis of Low Concentration Aldehyde and Ketone Compounds in Automotive Exhaust Gas by New Collection Reagent”. In: 2005 SAE Brasil Fuels & Lubricants Meeting, 05, 2005, Rio de Janeiro, RJ, Brazil. SAE Technical Paper Series, Warrendale, PA, USA. SAE Paper 2005-01-2152, Emissions Measurements and Testing.
- Amaral, R.A., e Sodré, J.R., 2001, “Aldehyde Emissions from na Ethanol-Fuelled Vehicle as Influenced by Engine Geometric Parameters”. In: International Spring Fuels & Lubricants Meeting, 05, 2001, Orlando, FL, USA. SAE Technical Paper Series, Warrendale, PA, USA. SAE Paper 2001-01-1998, General Emissions Research and Development (SP-1631), SAE, Inc., pág. 29-34.
- Amaral, R.A. e Sodré, J.R., 2002, “Influence of Engine Operating Parameters

on Aldehyde Emissions from an Ethanol-Fuelled Vehicle”, Combustion Science and Technology, USA, p. 153-165.

- Aubin, K. e Smith, H., 2001, “Evaluation of Tailpipe Emissions and Cold Start Performance of E85 Vehicles from the Ethanol Challenge”. In: SAE 2001 World Congress, 03, 2001, Detroit, MI, USA. SAE Technical Paper Series, Warrendale, PA, USA. SAE Paper 2001-01-0678, Developing New Technology Through Student Design Competitions.
- Ayyasamy, R., Nagalingam, B., Ganasan, V., Gopalakrishnan, K.V. e Murthy, B.S., 1981, “ Formation and Control of Aldehydes in Alcohol Fueled Engines”, SAE Technical Paper Series, Warrendale, PA, USA. SAE Paper N° 811220.
- Bernhardt, W., 1977, “Future Fuels and Mixture Preparation Methods for Spark Ignition Engines” Progress in Energy and Combustion Science, Vol.3, 139-150.
- Browning, L.H. e Pefley, R.K., 1977a, “Computer Predicted Compression Ratio Effects on No Emissions from a Methanol Fueled S.I. Engines”, SAE Technical Paper Series, Warrendale, PA, USA. SAE Paper 779006.
- Browning, L.H., e Pefley, R.K., 1977b, “Predicted Methanol-Water Fueled S.I. Engine Performance and Emissions” Second International Symposium on Alcohol Fuel Technology, Wolfsburg Germany.
- Browning, L.H., e Pefley, R.K., 1979, “Kinetic Wall Quenching of Methanol Flames with Applications to Spark Ignition Engines” Paper N° CSS/CI-79-22

Spring Meeting Central State Sect. On. The Combustion Institute Columbus, Indiana.

- Browning, L.H., e Pefley, R.K., 1980, "An Analytical Study of Aldehyde Formation during the Exhaust Stroke of a Methanol-Fueled S.I. Engine", Proceedings of the IV International Symposium of Alcohol Fuel Technology. Vol. II.
- Brinkman, N.B., 1977, "Effect of Compression Ratio on Exhaust Emissions and Performance of a Methanol Fueled Single – Cylinder Engine", SAE Paper 770791.
- Carroll, J.N., Ullman, T.L. e Winsor, R.E., 1991, "Emission Comparison DDC 6V-92TA on Alcohol Fuels", SAE Technical Paper Series, Warrendale, PA, USA. SAE Paper 902234.
- Franz F. Pischinger e Klaus K., 2005, "The Influence of Engine Parameters on the Aldehyde Emissions of a Methanol Operated Four-Stroke Otto Cycle Engine", Third International Symposium on Alcohol Fuel Technology, Asilomar, California, May 28-31.
- Glarborg, P., 1993, NO<sub>x</sub> Chemistry in Pulse Combustion. *Proc. of the Workshop in Pulsating Combustion and Its Applications*. Keynote Lecture C, Lund Institute of Technology, Sweden, Aug. 1993.
- Glassman, Irvin., 1996, "Combustion Third Edition " – 3<sup>rd</sup> ed., Califórnia, USA.

- Han, D. e Steeper, R.R., 2002, "Examination os Iso-octane/Ketone Mixtures for Quantitative LIF Measurements in a DISI Engine", SAE Technical Paper Series, Warrendale, PA, USA. SAE paper 2002-01-0837.
- Heywood, J.B., 1988, "Internal Combustion Engine Fundamentals", McGraw-Hill Book Company.
- Hildingsson, L., Hultqvist, A., Johansson, B., Särner, G., Richter, M., Aldén, M., 2005, "Simultaneous Formaldehyde and Fuel-Tracer LIF Imagin in a High-Speed Diesel Engine with Optically Accessible Realistic Combustion Chamber", SAE Naples Section, Accepted for publication at ICE2005 in Capri, Italy, September11-16.
- Hirota, T., Ohta, T., e Mitsumoto, H., 1990, "Research and Development of Flexible Fuel Vehicles at Nissan". SAE Technical Paper Series, Warrendale, PA, USA. SAE Technical Paper Series 902159.
- Hodgman, C.D., 1942, Handbook of Chemistry and physics ready-reference book of, Twenty-Sixth Edition, Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland, Ohio.
- Hori, M., e Oguchi, M., 2004, "Feasibility Study of Urea 5CR Systems on Heavy Duty Commercial Vehicles". SAE Technical Paper Series, Warrendale, PA, USA. SAE Paper 2004-01-1944.
- Huang, Z., Pang, J., Pan, K., Jiang, D., Zhou, L., e Yang, Z., 1998,

Investigation into hydrocarbon emissions from crevice and oil film during cold start and idling periods in a spark ignition engine. Proc. Inst. Mech. Eng., 12, 501-505.

- Hunter, T. B, Litzinger, T. A., Wang, H. e Frenklach, M., 1995, "Ethane Oxidation at Elevated Pressures in the Intermediate Temperature Regime: Experiments and Modeling". Department of Mechanical Engineering, The Pennsylvania State University Park, PA 16802.
- Ito, K., e Kurata, K., 1985, Photochemical reactions of the exhaust gas from an alcohol-fuelled engine (formation of aldehydes). Bull. JSME, 28, 2028-2033.
- Ito, K., Yano, T., e Nagazaka, R., 1982, Unburned methanol and formaldehyde in exhaust gases from a methanol fuelled S.I. engine. Bull. JSME, 25, 1938-1944.
- Ito, K., e Yano, T., 1980, "Methanol and Formaldehyde Kinetics in the Exhaust System of a Methanol Fuelds Spark Ignition Engines" Proceedings of the IV International Symposium on Alcohol Fuel Technology, Vol. II, Brazil.
- Júnior, J.A.C., Lacava, P.T., 2003, "Emissões em Processos de Combustão", São Paulo. Editora UNESP.
- Kim, Y.K., Tsuruga, T., Kibayashi, S., Yoshida, M., Iwai, N., Suto, H., e T. Ito., June 1976, "Behavior off Unevaporated Fuel in Combustion Chamber" from Automobile Engine for Methanol Fuel, JARI Technical Report N° 27.

- Knapp, K. T. , Tejada, S. B., Cadle, S. H., Lawson, D. R., Snow, R., Zielinska, B., Sagebiel, J. C. e McDonald, J. D., 2003, “Central Carolina Vehicle Particulate Emissions Study”, SAE Technical Paper Series, Warrendale, PA, USA. SAE Paper 2003-01-0299.
- Lavoie, G. A., 1979, “Correlations of Combustion Data for S.I. Engine Calculations. Laminar Flame Speed, Quench Distance and Global Reaction Rates”, SAE Technical Paper Series, Warrendale, PA, USA. SAE 780229, SAE Transactions, pp. 1015-1033.
- Lemel, M., Hultqvist, A., Vressner, A., Nordgren, H., Persson, H. e Johansson, B., 2005, “Quantification of the Formaldehyde Emissions from Different HCCI Engines Running on a Range of Fuels”. In: Powertrain & Fluid Systems Conference & Exhibition, 08, 2005, San Antonio, TX, USA. SAE Technical Paper Series, Warrendale, PA, USA. SAE Paper 2005-01-3724, Homogeneous Charge Compression Ignition (HCCI).
- Lewis, S. A., Storey, J.M.E., Bunting, B. e Szybist, J.P., 2005, “Partial Oxidation Products and other Hydrocarbon Species in Diesel HCCI Exhaust”. In: Powertrain & Fluid Systems Conference & Exhibition, 08, 2005, San Antonio, TX, USA. SAE Technical Paper Series, Warrendale, PA, USA. SAE Paper 2005-01-3737, Homogeneous Charge Compression Ignition (HCCI).
- Li, Kam W., 1989, “Applied Thermodynamics: Availability Method and Energy Conversion”, New York, N.Y.

- Lipari, F., e Swarin, S. J., 1982, "Determination of Formaldehyde and Other Aldehydes in Automobile Exhaust with an Improved 2,4-Dinitrophenylhydrazine Method," J. Chromatog., 247, 297-306.
- McEnally, C. S, Pfefferle, L. D., 2004, "Fuel decomposition and hydrocarbon growth processes for oxygenated hydrocarbons: butyl alcohols". Department of Chemical Engineering and Center for Combustion Studies, Yale University, New Haven, CT 06520-8286, USA.
- Merritt, P. M., Ulmet, V., McCormick, R.L., Mitchell, W. E. e Baumgard, K. J., 2005, "Regulated and Unregulated Exhaust Emissions Comparison for Three Tier II Non-Road Diesel Engines Operating on Ethanol-Diesel Blends", In: SAE Brasil Fuels & Lubricants Meeting, 05, 2005, Rio de Janeiro, RJ, Brazil. SAE Technical Paper Series, Warrendale, PA, USA. SAE Paper 2005-01-2193, Oxygenated Fuels.
- Merritt, P.M., e Netemeyer E., 2005, "Developmental Fuels Emissions Evaluation". SAE Technical Paper Series, Warrendale, PA, USA. SAE Paper 2005-01-3704.
- Obert, E. F., 1971, Motores de Combustão Interna, Rio Grande do Sul, Brasil, Editora Globo.
- Penido, P.F., 1983, "Os motores de Combustão Interna", Belo Horizonte: Lemi.
- Perry, Robert H. & Green, Don W Perry's, 1984, Chemical Engineer's

Handbook, sixth edition. McGraw-Hill International Editions, Chemical Engineering Series.

- Quissek, F., Barbera. E., e Hulak, K., 1992, "Development and Optimization of Alcohol Fueled SI-Engines for Passenger Cars for the Brazilian Market". SAE Technical Paper Series, Warrendale, PA, USA. SAE Paper 911730.
- Sá, R. A. B., Silva, R. M. C. F., e Dauszacker, E. R., 2004, "Mathematical Model to Predict the Otto Cycle Vehicles Exhaust Emissions from Automotive Gasoline Composition". SAE Technical Paper Series, Warrendale, PA, USA. SAE Paper 2004-01-2902.
- SAE, 1998 SAE Handbook (Volume 1 – Materials, Fuels, Emissions and Noise, Volume 2 – Parts e Components, Volume 3 – On-Highway Vehicles and Off-Highway Machinery), SAE, Inc.
- Sales, L.C.M., e Sodr e, J.R., 2002, "Sistema Auxiliar de Partida a Frio Otimizado para Redu o de Emissões na Exaustão de Motores a  lcool", SAE Paper 2002-2690, Combustion Science and Technology, Calif rnia USA.
- Sandquist, H., Karlsson. M., e Denbratt, I., 2001, "Influence of Ethanol Content in Gasoline on Speciated Emissions from a Direct Injection Stratified Charge SI Engine". In: SAE 2001 World Congress, 03, 2001, Detroit, MI, USA. SAE Technical Paper Series, Warrendale, PA, USA. SAE Paper 2001-01-1206. Direct Injection SI Engine Technology.

- Särner, G., Richter, M., Aldén, M., Hildingason, L., Hultqvist, A., e Johansson, B., 2005, “Simultaneous PLIF Measurements for Visualization of Formaldehyde- and Fuel- Distributions in a DI HCCI Engine”. In: Powertrain & Fluid Systems Conference & Exhibition, 08, 2005, San Antonio, TX, USA. SAE Technical Paper Series, Warrendale, PA, USA. SAE Paper 2005-01-3869.
- Shapiro, A.H., 1953, The Dynamics and Thermodynamics of Compressible Fluid Flow, The Ronald Press Co., New York, 1953.
- Shere, Norris R. & Brink Junior, Joseph A., 1980, Indústria de Processos Químicos, 4ª Ed. Rio de Janeiro, Guanabara Dois S.A.
- Silva, N.R., e Sodré, J.R., 2000, “Using Additive to Improve Cold Start in Ethanol-Fuelled Vehicles”. In: SAE 2000 World Congress, 03, 2000, Detroit, MI, USA. SAE Technical Paper Series, Warrendale, PA, USA. SAE Paper 2000-01-1217, SI Combustion.
- Singer, B.C., Kirchstter, T.W.,Harley, R.A., Kendall, G.R., e Hesson, J.M., 1999, A fuel-based approach to estimating motor vehicle cold-start emissions. J. Air Waste Manage., 49, 125-133.
- Sluder, C. S., Wagner, R. M., Lewis, S. A., e Storey, J. M. E., 2004, “Exhaust Chemistry of LOW-NO<sub>x</sub>, Low-PM Diesel Combustion”, In: SAE 2004 World Congress, 03, 2004, Detroit, MI, USA. SAE Technical Paper Series, Warrendale, PA, USA. SAE Paper 2004-01-0114, Cylinder Diesel Particulate & NO<sub>x</sub> Control.

- Soares, S. M. C., 2000, Efeitos da Temperatura, Pressão e Umidade do Ar Atmosférico no Desempenho de um Automóvel, Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, PUC Minas, Belo Horizonte, MG, Brasil.
- Sodré, J.R., e Yates, D.A., 1996, “Chromatograph Determination of Unburned Fuel Concentration in the Exhaust of a SI Engine” SAE 962370, SAE Brasil 96 – V International Mobility Technology Conference and Exhibit, São Paulo, Brasil, 7-9 Out.
- Sodré, J.R., e Yates, D.A., 1997, “An Improved Model for Spark Ignition Engine Exhaust Hydrocarbons”, In: International Congress & Exposition, 02, 1997, Detroit, MI, USA. SAE Technical Paper Series, Warrendale, PA, USA. SAE 971011, General Emissions.
- Sodré, J.R., Mar. 1999, “Further Improvements on a HC Emissions Model: Partial Burn Effects”, SAE 1999-01-0222, SI Engine Modeling (SP-1451), SAE, Inc., pág. 155-161.
- Solomons, Graham, T.W., 1982, Química Orgânica, vols. I e II, 1ª Ed. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A.
- Swarin, S.J, Loo, J.F., Chladek, E., Drouillard, M.S., Tejada, S.B., 1992, “Advanced Emissions Speciation Methodologies for the Auto/Oil Air Quality Improvement Research Program – II. Aldehydes, Ketones and Alcohols”. SAE Technical Paper Series, Warrendale, PA, USA. SAE Technical Paper Series

920321.

- Taylor, Charles F., 1971, “ Análise dos Motores de Combustão Interna”, Vol. I, 2ª Ed. São Paulo, Edgar Blucher.
- Van Wylen, Gordon John. Fundamentos da Termodinâmica Clássica [por] Gordon J. Van Wylen [e] Richard E. Sonntag, 1976; Tradutores: Eitaro Yamane [e outros] 2.ed. São Paulo, Edgard Blucher. p. ilustr.
- Vicentini, P. C., e Kronberger, S., 2005, “RATING THE PERFORMANCE OF BRAZILIAN FLEX FUEL VEHICLES”. In: 2005 SAE Brasil Fuels & Lubricants Meeting, 05, 2005, Rio de Janeiro, RJ, Brazil. SAE Technical Paper Series, Warrendale, PA, USA. SAE Paper 2005-01-2206.
- Westbrook, C. K., Dryer, F. L., 1984, Chemical Kinetic Modeling of Hydrocarbon Combustion. *Progress in Energy and Combustion Science*, v.10, p.1-57.
- Withrow, L., e Rasswuller, G.M, 1934, “Formaldehyde Formation” Industrial and Engineering Chemistry, vol. 26, Nº 12.
- Zárante, P. H. B., 2007, Análise de Aldeídos por Cromatografia a Gás na Exaustão de um Motor de Combustão Interna, Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, PUC Minas, Belo Horizonte, MG, Brasil.
- Zeldovich, Ya. B., Sadovnikov, P. Ya., Frank-Kamenetskii, D. A., 1947,

*Oxidation of Nitrogen in Combustion*. Transl. by M. Shelef. Moscow-Leningrad: Academy of Sciences of USSR, Institute of Chemical Physics.

- Zervas, E., Pouloupoulos, S., Philippopoulos, C., 2005, "Formation of oxygenated compounds from isooctane flames". *Institut Francais du Petrole, 1 et 4 Avenue du Bois Preau, 92500 Rueil-Malmaison Cedex, France e National Technical University of Athens, 9 Heron Palytechniou Strasse, Zografou Campus, 157 80 Athens, Greece.*

## APÊNDICE A – DADOS EXPERIMENTAIS

### A.1 CONCENTRAÇÃO DE METANO NO GÁS DE EXAUSTÃO

Os valores encontrados por Zárante (2007) da concentração de metano como emissão do etanol hidratado para a coluna de fase estacionária polietileno glicol operando com isoterma a 40°C, estão sumarizados na Tab. A.1. Estes valores incluem a variação das áreas de metano no gás de exaustão com a velocidade, temperaturas do gás de exaustão, temperatura do metano, massas molares do gás de exaustão e do gás metano e, o valor médio das áreas cromatográficas produzidas pelo gás metano. Os valores adotados para cálculos são apresentados na Tab. A.2.

Tabela A.1 – Concentrações calculadas de metano no gás de exaustão. Coluna de fase estacionária polietileno glicol a 40°C

Velocidade (rev/min.)	Metano		
	Área (pA*s)	Concentração (ppm)	Temperatura (°C)
5000	15,584	102,913	820,2
4000	15,237	100,618	800,1
3000	11,389	75,207	762,0
2000	7,696	50,821	628,5

Tabela A.2 – Dados utilizados para o cálculo da concentração de metano no gás de exaustão

Parâmetro	Valor
Concentração de $CH_4$ (ppm)	3000,0
Área de $CH_4$ (pA•s)	91,425
Massa molar de $CH_4$ (kg/kmol)	16,713
Massa molar de $CH_4$ no gás de exaustão (kg/kmol)	28,970
Temperatura do $CH_4$ (K)	298,1

## A.2 CONCENTRAÇÃO DO ETANOL NO GÁS DE EXAUSTÃO

A Tab. A.3 apresenta as concentrações calculadas de etanol no gás de exaustão para as velocidades testadas, utilizando a coluna de fase estacionária polietileno glicol na temperatura de 40°C. Na Tab. A.4 são mostrados os valores dos dados utilizados para realizar os cálculos de concentração do etanol no gás de exaustão.

Tabela A.3 – Concentrações calculadas de etanol não queimado no gás de exaustão. Coluna de fase estacionária polietileno glicol a 40°C

Velocidade (rev/min.)	Etanol				
	Área (pA•s)	% Área	Concentração (ppm)	Temperatura (°C)	Massa (kg)
5000	25,915	0,051	7817,086	820,2	$7,87 \times 10^{-6}$
4000	22,262	0,048	6991,860	800,1	$7,99 \times 10^{-6}$
3000	19,962	0,053	5559,332	762,0	$5,48 \times 10^{-6}$
2000	20,075	0,062	4103,050	628,5	$3,88 \times 10^{-6}$

Tabela A.4 – Dados utilizados para o cálculo da concentração de etanol não queimado no gás de exaustão

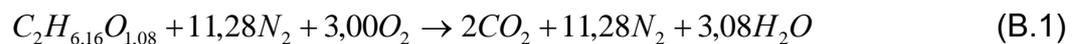
Parâmetro	Valor
Concentração de $C_2H_5OH$ (ppm)	932000
Área de $C_2H_5OH$ (pA•s)	24894,860
Volume de $C_2H_5OH$ ( $\mu$ l)	0,1
Massa de $C_2H_5OH$ (kg)	$7,91 \times 10^{-8}$
Massa molar de $C_2H_5OH$ no gás de exaustão (kg/kmol)	28,970
Pressão de $C_2H_5OH$ no gás de exaustão (kPa)	59,98
Volume de $C_2H_5OH$ no gás de exaustão ( $\mu$ l)	1000
Ru para o gás de exaustão (kPa m <sup>3</sup> /kmol)	8,314

## APÊNDICE B – COMBUSTÃO DO ETANOL HIDRATADO

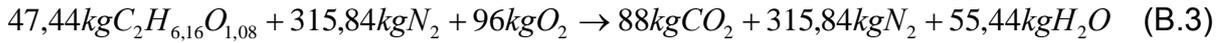
### B.1 REAÇÃO DE COMBUSTÃO DO ETANOL HIDRATADO

Nos motores de combustão interna do ciclo Otto de ignição por centelha é quase impossível obter uma combustão completa, isto é, o combustível injetado na câmara de combustão não é completamente queimado. Portanto, os produtos da combustão não serão apenas dióxido de carbono ( $CO_2$ ) e vapores de água ( $H_2O$ ), como é previsto para uma combustão completa. Haverá também a formação de outros produtos como: gás oxigênio ( $O_2$ ), gás nitrogênio ( $N_2$ ), gás hidrogênio ( $H_2$ ), hidrocarbonetos ( $HC$ ), óxidos de nitrogênio ( $NO_x$ ), monóxido de carbono ( $CO$ ), Aldeídos, dentre outros, porém, estes dez produtos de combustão são os mais significativos no processo de combustão incompleto do etanol hidratado nos motores de combustão interna de ignição por centelha.

A reação de combustão completa do etanol hidratado ( $C_2H_{6,16}O_{1,08}$ ) somente ocorrerá se o carbono e hidrogênio presentes no etanol reagirem com o oxigênio, elemento comburente, que alimenta a combustão conforme a reação:



$$\begin{aligned} & [2 \cdot 12(C) + 6,16 \cdot 1(H) + 1,08 \cdot 16(O)] + [11,28 \cdot 14 \cdot 2(N)] + [3,00 \cdot 16 \cdot 2(O)] = \\ & = [2 \cdot 12(C) + 2 \cdot 16 \cdot 2(O)] + [11,28 \cdot 14 \cdot 2(N)] + [3,08 \cdot 1 \cdot 2(H) + 3,08 \cdot 16(O)] \quad (B.2) \end{aligned}$$



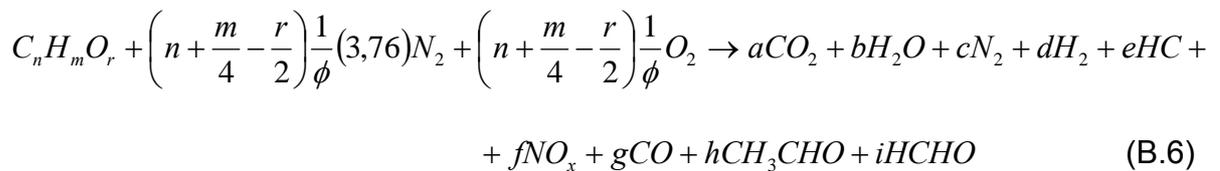
Dividindo a Eq. (B.3) pela massa molecular do etanol hidratado, tem-se:



Assim, a relação Ar/Combustível estequiométrica para o etanol hidratado é:

$$\frac{\text{massa de ar}}{\text{massa de combustível}} = \frac{8,68}{1} = 8,68 \quad (\text{B.5})$$

Para a reação de combustão incompleta do etanol hidratado, os dez produtos mais significativos podem ser representados segundo a Eq. (B.6)



onde,

$C_2H_{6,16}O_{1,08}$  Concentração de etanol hidratado (mol)

$N_2$  Concentração de nitrogênio (mol)

$O_2$  Concentração de oxigênio (mol)

$CH_3CHO$  Concentração de acetaldeído (mol)

$CO$  Concentração de monóxido de carbono (mol)

$CO_2$  Concentração de dióxido de carbono (mol)

$HC$  Concentração de hidrocarbonetos (mol)

$HCHO$	Concentração de formaldeído (mol)
$H_2$	Concentração de hidrogênio (mol)
$H_2O$	Concentração de água (mol)
$NO_x$	Concentração de óxidos de nitrogênio (mol)
$n$	Número de átomos de carbono (adimensional)
$m$	Número de átomos de hidrogênio (Adimensional)
$r$	Número de átomos de oxigênio (Adimensional)
$a, \dots, i$	Número de mols dos produtos da combustão (mol)
$\emptyset$	Relação combustível – ar

Para a relação combustível–ar estequiométrica ( $\emptyset=1$ ) a reação de combustão deve, teoricamente produzir somente dióxido de carbono, vapor de água e nitrogênio molecular.