

**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS**

CAIO JULIO MOTTA DE LIMA

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL CATALÍTICO DO FOSFATO DE CÁLCIO PARA
COMBUSTÍVEIS LÍQUIDOS UTILIZADOS EM MOTORES OTTO**

**BELO HORIZONTE
2011**

CAIO JÚLIO MOTTA DE LIMA

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL CATALÍTICO DO FOSFATO DE CÁLCIO PARA
COMBUSTÍVEIS LÍQUIDOS UTILIZADOS EM MOTORES OTTO**

Dissertação apresentada no Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, como pré-requisito para obtenção do Título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Ciência e Desenvolvimento de Materiais

Linha de Pesquisa: Seleção, Processamento e Caracterização.

Orientador: Prof. Dr. Sidney Nicodemos da Silva

**BELO HORIZONTE
2011**

FICHA CATALOGRÁFICA

L732a Lima, Caio Júlio Motta de
Avaliação do Potencial Catalítico do Fosfato de Cálcio para Combustíveis Líquidos utilizados em Motores Otto / Caio Júlio Motta de Lima. Belo Horizonte, 2011.
59f. : Il.

Orientador: Sidney Nicodemos da Silva
Dissertação (Mestrado) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais.

1. Motores de combustão interna. 2. Fosfato de cálcio. 3. Catalisadores. 4. Combustíveis. 5. Poluentes. I. Silva, Sidney Nicodemos da. II. Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais. III. Título.

CDU: 621.43

CAIO JÚLIO MOTTA DE LIMA

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL CATALÍTICO DO FOSFATO DE CÁLCIO PARA
COMBUSTÍVEIS LÍQUIDOS UTILIZADOS EM MOTORES OTTO**

Dissertação apresentada no Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, como pré-requisito para obtenção do Título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Prof. Dr. Sidney Nicodemos da Silva (Orientador)
Professor do Departamento de Engenharia de Materiais do CEFET/MG
Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Minas pela UFMG (2003).

PhD. Craig Martin Shevlin
Pesquisador/PhD em Engenharia Metalúrgica pela University of Arizona(1978)

Profa. Dra Elaine Carballo Siqueira Corrêa
Departamento de Engenharia de Materiais do CEFET/MG
Doutora em Engenharia Metalúrgica e de Minas pela UFMG (2004)

A Deus, que me deu forças, principalmente quando me faltaram, a meus Pais, Esposa e Filhos, que muito me incentivaram, aos meus sinceros amigos que me acolheram em momentos que deles precisei.

RESUMO

O uso de veículos automotores produz mais poluentes do que qualquer outra atividade humana, sendo apontado como a principal fonte de emissão atmosférica do início do século XXI. Durante a combustão da gasolina, principal combustível líquido utilizado em motores de ciclo Otto, são emitidas várias substâncias, dentre elas estão gases como o dióxido de carbono (CO_2) e o monóxido de carbono (CO), e também emitidos hidrocarbonetos que resultam da queima incompleta. As estatísticas comprovam que os veículos automotores (Diesel e Otto) são os responsáveis pela maioria das emissões de poluentes nas regiões metropolitanas das grandes cidades do Brasil. Desta forma, constata-se a necessidade de se desenvolverem métodos para melhorar o processo de combustão, para que a queima dos combustíveis líquidos seja mais eficiente, de modo a permitir a redução do consumo e consequentemente a emissão de poluentes atmosféricos. Neste trabalho, o Fosfato de Cálcio Bifásico ou BCP, *Biphasic Calcium Phosphate*, com dimensões controladas foi aplicado para o estudo da otimização da queima da gasolina e do álcool. A pesquisa realizada, também, compreendeu a caracterização morfológica das amostras de fosfato de cálcio, com o objetivo de se relacionar parâmetros estruturais com a eficiência do craqueamento obtido em experimentos em bancada. Para a gasolina comercial, combustível mais utilizado em motores de ciclo Otto, os dados obtidos, neste trabalho, revelaram que o percentual de craqueamento no sistema experimental foi de 10 a 60% em peso, para temperaturas próximas de 80°C , equivalentes as temperaturas de funcionamento dos motores. As análises por cromatografia gasosa e pelo espectrômetro de massa indicaram que a composição dos gases formados pelo craqueamento (gases da gasolina) é constituída de butanos e etilenos, que em teste prático, se mostraram bastante entálpicos. Os resultados alcançados experimentalmente sugerem que a aplicação direta do BCP no sistema de alimentação de combustíveis líquidos dos motores de ciclo Otto é viável tecnicamente, pois evidenciam que seu uso promove a redução do tamanho das moléculas do combustível, por meio da transformação de componentes pesados da gasolina em moléculas menores que possibilitam uma queima mais eficiente, desta forma se constitui em uma excelente estratégia para a melhoria do rendimento e redução das emissões atmosféricas dos motores de ciclo Otto.

Palavras-chave: Fosfato de Cálcio Bifásico, Craqueamento, Poluentes, Rendimento.

ABSTRACT

The use of motor vehicles produces more pollution than any other human activity, being appointed as the main source of air emissions from the beginning of the XXI century. During the combustion of gasoline main liquid fuel used in Otto cycle engines are issued various substances, among which are gases such as carbon dioxide (CO₂) and carbon monoxide (CO) and hydrocarbons also issued which result from the incomplete burning. The statistics show that the vehicles (Otto and Diesel) are responsible for most emissions of pollutants in the metropolitan areas of major cities in Brazil. Thus, there is a need to develop methods for improving the combustion process, so that the burning of liquid fuels is more efficient to allow the reduction of consumption and consequently the emission of air pollutants. In this work, the Biphasic Calcium Phosphate - BCP with controlled dimensions has been applied to the study of optimization of the burning of gasoline and alcohol. The research also included the morphological characterization of the samples of calcium phosphate, in order to relate structural parameters with the efficiency of cracking obtained in experiments. For commercial gasoline, fuel widely used in Otto cycle engines, the data obtained in this work have shown that the percentage of cracking in the experimental system was 10 to 60% by weight, at temperatures near 80 ° C, equivalent operating temperatures the motors. The analysis by gas chromatography and by mass spectrometry indicated that the composition of the gases produced by cracking (gasoline) consists of butanes and ethylenes, which in practical testing, proved quite enthalpic. The experimental results obtained suggest that direct application of BCP supply system for liquid fuel engines of the Otto cycle is feasible technically, because show that its use promotes reduction of the size of the molecules of the fuel, through the processing of heavy components of gasoline into smaller molecules that enable a more efficient burning, thus constitutes an excellent strategy for improving the performance and reducing atmospheric emissions of Otto cycle engines.

Keywords: Biphasic Calcium Phosphate, Cracking, Pollutants, efficiency.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Ensaio preliminar indicando a reatividade do combustível em contato com as amostras de BCP.....	13
Figura 2 a) Montagem do ensaio para verificação da inflamabilidade dos gases gerados pela reação entre a gasolina em contato com as amostras de BCP; b) gasolina sem amostras de BCP; e c) gasolina e amostras de BCP de 150-425 μ m	14
Figura 3 - Torre de destilação de petróleo	19
Figura 4 - Esquema de uma Unidade Craqueamento Catalítico.....	20
Figura 5 - Célula unitária da Hidroxiapatita	24
Figura 6 - β -TCP com uma projeção da estrutura cristalina no plano (001), mostrando as colunas A e B. (a) Célula unitária do β -TCP (b) e (c) Configurações de grupos CaO_n e PO_4	25
Figura 7 - Motor endotérmico.....	26
Figura 8 - Ilustração dos quatro tempos de um motor de ciclo Otto.....	27
Figura 9 - A reação de combustão dos hidrocarbonetos	28
Figura 10 - Distribuição dos poluentes por tipo de motor e combustível.....	29
Figura 11 - Efluentes, resíduos sólidos e demais poluentes gerados por um motor	29
Figura 12 - Fluxograma da Pesquisa	30
Figura 13 - Cromatógrafo utilizado na análise.....	36
Figura 14 Difratoograma do BCP antes da produção das amostras de BCP - BCP HA/ β -TCP (90/10).	37
Figura 15 - Difratoograma de amostras de BCP com diâmetro entre 150-425 μ m sinterizadas.....	37
Figura 16 - Espectro de FTIR das amostras de BCP	38
Figura 17 - Amostras de BCP sinterizadas. a) 15-425 μ m e b) 425-840 μ m.	39
Figura 18 - Imagens de MEV das amostras de BCP (425-840 μ m) na condição verde (sem sinterização).....	39
Figura 19 - Micrografias (MEV) do BCP com dimensões entre 425-840 μ m. (a) BCP amp. 1000x; (b) esferas, amp. 200x; (c) superfície de uma esfera, amp. 500x e (d) superfície de uma esfera, amp. 5000x.....	40
Figura 20 - Micrografias da superfície das amostras de BCP utilizado, (a) ampliação 2000x, (b) ampliação 4000x.....	41
Figura 21 - Gráfico dos Ensaio de Bancada nas condições I A, I B e I C com as amostras de BCP.....	42

Figura 22 - Gráfico dos Ensaio de Bancada nas condições II A, II B e II C com as amostras de BCP44	45
Figura 23 - Gráfico dos Ensaio de Bancada nas condições III A, III B e III C com as amostras de BCP	45
Figura 24 - Gráfico dos Ensaio de Bancada nas condições IV A, IV B e IV C com as amostras de BCP	46
Figura 25 - Gráfico dos Ensaio de Bancada da gasolina C sem as AMOSTRAS DE BCP de BCP	47
Figura 26 - Gráfico dos Ensaio de Bancada da gasolina C com as amostras de BCP de 150-425 μm de BCP	48
Figura 27 - Gráfico dos Ensaio de Bancada da gasolina C com as amostras de BCP de 425-840 μm de BCP	48
Figura 28 - Ensaio de Bancada com etanol com as amostras de BCP de 425-840 μm . À direita tubo de ensaio com etanol e a esquerda BCP/etanol na mesma temperatura	49
Figura 29 - CG-MS da fração intermediária da gasolina e dos compostos craqueados com amostras de BCP. Curva inferior com BCP 425-840 μm e a curva superior gasolina C (controle)	51
Figura 30 - CG-MS da fração leve da gasolina e dos compostos craqueados com microesferas de BCP. Curva a direita com gasolina (controle) e curva a esquerda com amostras de BCP 425-840 μm	52

LISTA DE QUADROS E TABELAS

Quadro 1 - Equipamentos e acessórios utilizados nos experimentos	34
Tabela 1 - Planejamento dos experimentos	32
Tabela 2 – Dados experimentais dos Ensaios de Bancada para a gasolina C sem as amostras de BCP.....	42
Tabela 3 – Dados experimentais dos Ensaios de Bancada para o Etanol sem as amostras de BCP.....	42
Tabela 4 - Dados experimentais dos Ensaios de Bancada para os experimentos I A, I B e I C com as amostras de BCP.....	42
Tabela 5 - Dados experimentais dos Ensaios de Bancada para os experimentos II A, II B e II C com as amostras de BCP.....	43
Tabela 6 - Dados experimentais dos Ensaios de Bancada para os experimentos III A, III B e III C com as amostras de BCP.....	44
Tabela 7 - Dados experimentais dos Ensaios de Bancada para os experimentos IV A, IV B e IV C com as amostras de BCP.....	45
Tabela 8 - Dados experimentais dos Ensaios de Bancada para os experimentos V 1, V 2 com as amostras de BCP.....	46

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

HA – hidroxiapatita

CEFET-MG – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais

β -TCP – beta fosfato tricálcico

BCP – *Biphasic Calcium Phosphate*

NOx – óxido nitroso

SOx – óxido de enxofre

MP – Material Particulado

CO – monóxido de carbono

HC – hidrocarbonetos

CO₂ – dióxido de carbono

ANP – Agência Nacional de Petróleo

MEV – Microscópio Eletrônico de Varredura

FRX – Fluorescência de Raios-X

DRX – difração de Raios-X

CG/MS – cromatografia gasosa acoplada espectrômetro de massa

BET - *Brunauer, Emmett and Teller* (determinação da área superficial específica)

FCC - *Fluid Cracking Catalysis* (fluido de craqueamento catalítico)

EDXA - espectroscopia de energia dispersiva de Raios-X

SPME - Polidimetilsiloxano

UFMG – Universidade Federal de Minas Gerais

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
1.1 Justificativa	15
1.2 Objetivos	16
1.2.1 Objetivo Geral	16
1.2.2 <i>Objetivos Específicos</i>	17
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1 Refino de Petróleo	18
2.1.1 <i>Craqueamento térmico</i>	18
2.1.2 <i>Craqueamento catalítico</i>	19
2.2 Combustíveis	21
2.2.1 <i>Gasolina Tipo C</i>	22
2.2.2 <i>Etanol</i>	22
2.3 Fosfatos de Cálcio	23
2.4 Motores Endotérmicos	26
2.4.1 Motores de Ciclo Otto.....	27
2.5 Poluição Atmosférica	28
3 METODOLOGIA.....	30
3.1 Materiais	31
3.1.1 <i>Fosfato de Cálcio</i>	31
3.1.2 <i>Combustíveis Líquidos</i>	31
3.2 Métodos	32
3.2.1 <i>Planejamento de Experimentos</i>	32
3.2.2 <i>Método de Caracterização (amostras de BCP)</i>	33
3.2.2.1 <i>Fluorescência de Raios-X (FRX) e Difração de Raios-X (DRX)</i>	33
3.2.2.2 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	33
3.2.2.3 <i>Determinação da área superficial específica – BET e Espectroscopia de infravermelho - FTIR</i>	33
3.3 Experimentos de Bancada	34
3.4 Análises dos Gases: Cromatografia Gasosa acoplada Espectrômetro de Massa ..	35
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
4.1 Caracterização das amostras de BCP	37
4.1.1 <i>Difração de Raios-X das amostras de BCP</i>	37
4.1.2 <i>Espectroscopia de Infra-vermelho (FTIR) das amostras de BCP</i>	37
4.1.3 <i>Fluorescência de Raios-X das amostras de BCP</i>	38
4.1.4 <i>Microscopia Ótica e Eletrônica de Varredura das amostras de BCP</i>	38
4.1.5 <i>Área Superficial (BET) das amostras de BCP</i>	41
4.2 Experimentos de Bancada	41
4.3 Análises dos Gases por CG/MS.....	50
5 CONCLUSÃO E TRABALHOS FUTUROS	55
REFERÊNCIAS	58
APÊNDICE A.....	59

1 INTRODUÇÃO

Esse trabalho tem como foco a avaliação do potencial catalítico do Fosfato de Cálcio Bifásico ou BCP (*Biphasic Calcium Phosphate*), para craqueamento dos combustíveis líquidos utilizados nos motores que operam segundo o ciclo Otto. Uma análise experimental prévia foi realizada para a avaliação da possibilidade de utilização do BCP (composto contendo a hidroxiapatita ou HA e o beta-fosfato tricálcico ou β -TCP) em aplicações catalíticas em função das suas características reativas e de trocas iônicas. O escopo deste trabalho tem fundamento na experiência do pesquisador na área automobilística aliada a ideia do desenvolvimento de dispositivo que por meio do uso de BCP e aplicado diretamente no sistema de alimentação de combustíveis dos motores endotérmicos de ciclo Otto, visa o aumento de eficiência e consequente diminuição da emissão de poluentes.

Inicialmente, estudos exploratórios numa faixa de parâmetros foram realizados com o uso de gasolina tipo C que indicaram a viabilidade técnica da ocorrência de craqueamento, ou seja, quebra das moléculas do combustível (gasolina e etanol) em contato direto com a substância catalítica (BCP).

As microesferas de BCP utilizadas nos experimentos foram graciosamente cedidas pela Professora Rachel Mary Osthues, assim como também vários resultados de análise laboratorial por ela realizada. A cessão deste material agilizou a conclusão desta pesquisa, uma vez que não foi necessária a execução de processo de compra o que demandaria a cotação em diversos fornecedores deste mesmo material existentes no mercado.

Nessa fase da pesquisa, a verificação da velocidade de reação da gasolina quando em contato com o BCP foi realizada em temperaturas controladas. Neste experimento, um tubo de ensaio contendo 4 ml de gasolina com um balão inflável preso em sua extremidade foi imerso em um Becker com água aquecida a temperatura de $80 \pm 2^\circ\text{C}$, temperatura que consiste em parâmetro operacional médio de um motor endotérmico. Após o período de tempo de 2 minutos, observou-se formação de volume inexpressivo de gases que foi insuficiente para se inflar o balão.

O mesmo procedimento foi repetido com a mesma quantidade de combustível utilizada no experimento anterior (4ml) em um tubo com BCP (1g). No mesmo período do experimento anterior (2 minutos), foi observada a imediata formação de

alguns poucos segundos observou-se significativa efervescência ou reatividade da mistura que gerou gases que foram queimados para a observação da coloração da chama obtida.

A Figura 2 (a, b e c) demonstra a sequência do experimento realizado na qual se observam a montagem, a combustão e o tipo de chama em que se destacam sua cor, extensão e duração da chama. A Figura 2 apresenta a reação e a captação dos gases que são direcionados para o bico de Bunsen, Figura 2 (c), que se inflamam produzindo uma chama prolongada e de aspecto azulado o que revela uma boa relação entre combustível e comburente, possivelmente bastante entálpica. Experimento idêntico, Figura 2 (b), foi realizado sem as amostras de BCP (somente a gasolina comercial) que produziu uma chama de cor vermelhada, bruxuleante e que se extinguia intermitentemente.

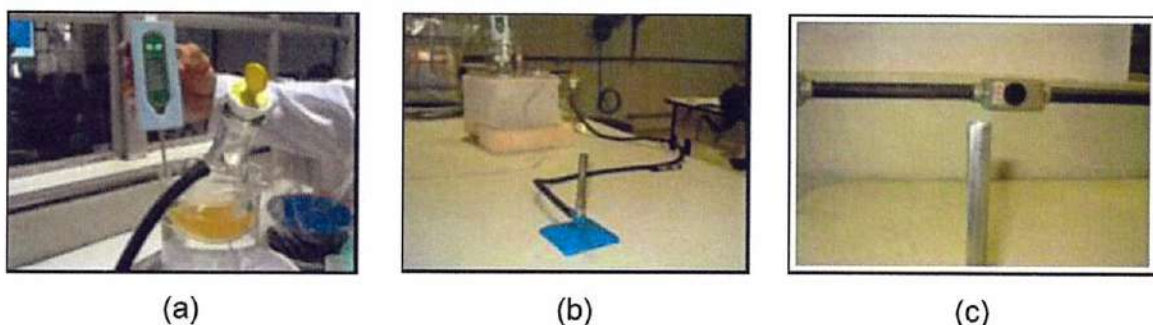


Figura 2 - a) Montagem do ensaio para verificação da inflamabilidade dos gases gerados pela reação entre a gasolina em contato com as amostras de BCP; b) gasolina sem amostras de BCP; e c) gasolina e amostras de BCP de 150-425 μm Fonte: Elaborado pelo autor da pesquisa

Diante dos resultados positivos encontrados nesses ensaios preliminares que apontaram que as amostras de BCP apresentam um potencial catalítico para craqueamento da gasolina comercial, um novo roteiro de experimentos foi elaborado para avaliação indireta desse potencial.

Em função de não ter sido encontrada na literatura uma abordagem direta sobre o tema como exposto nesse trabalho, a revisão bibliográfica foi realizada sobre tópicos correlatos.

A análise dos resultados obtidos levou à uma conclusão preliminar que é apresentada de modo tal que possa fundamentar o desenvolvimento de nova tecnologia; que, por sua vez, viabilize sua implementação de modo a permitir o

depósito de um registro de propriedade intelectual (patente) do pesquisador em conjunto com o CEFET-MG. Esse trabalho, também, permite que novas pesquisas futuras possam gerar uma tecnologia para o craqueamento de petróleo por meio do uso de BCP.

1.1 Justificativa

Quando temas como o modelo energético e a proteção ao meio ambiente são tratados, o cenário que se descortina em todo o planeta é de grande perplexidade e incertezas quanto ao futuro. A discussão envolve aspectos políticos, econômicos e as possíveis soluções inevitavelmente dependem de investimentos em pesquisa, desenvolvimento e do surgimento de novas tecnologias (CARVALHO 2009).

No Brasil, os recentes anúncios de descobertas de petróleo na camada pré-sal e a intensificação da diversificação da sua matriz energética têm impacto proporcional e em sentido oposto, ao aumento do número de veículos automotores, a elevação do consumo de combustíveis, e conseqüentemente, ao agravamento do problema da poluição atmosférica (DORNELLAS 2008).

Os gases resultantes da utilização de combustíveis fósseis usados em boa parte dos veículos urbanos, incluindo as motocicletas e similares correspondem à principal fonte de emissões atmosféricas, ou seja, os veículos automotores produzem mais poluentes do que qualquer outra atividade desenvolvida pelo homem (MACHADO, 2010). Tais emissões são devidas principalmente ao processo de combustão ou queima incompleta dos combustíveis, que geram gases como: óxidos de carbono (CO e CO₂), óxidos de nitrogênio (NO_x), hidrocarbonetos (HC), óxidos de enxofre (SO_x), além de materiais particulados (MP).

Segundo a CETESB 2004, do total de emissões atmosféricas (gases de efeito estufa) os veículos automotores movidos por combustíveis derivados do petróleo são responsáveis pelas emissões de 83,2% de CO; 81,4% de HC; 96,3% de NO_x; 38,9% de MP₁₀ e 53% de SO_x nas regiões metropolitanas das grandes cidades do país. Esse fato evidencia a necessidade do desenvolvimento de métodos que aprimorem a queima e desta maneira reduza a emissão de poluentes.

Nesse sentido, esse trabalho de pesquisa busca avaliar o potencial de um catalisador à base de fosfato de cálcio bifásico (BCP – *Biphasic Calcium Phosphate*)

para o craqueamento de combustíveis líquidos comerciais utilizados em motores endotérmicos que operam segundo o chamado ciclo Otto.

A obtenção de um maior volume de gases por meio do craqueamento em tempo real, possibilita a otimização do funcionamento dos motores que trabalham segundo o ciclo Otto e utilizam combustíveis líquidos. A melhor da performance da combustão, ou um maior percentual de combustão completa da gasolina, principal derivado do petróleo usados em motores (ciclo Otto) gera gases como dióxido de carbono (CO_2) e vapores de água, menos tóxicos do que aqueles que resultam da queima incompleta da mesma (MACHADO, 2010).

A avaliação teve como foco os combustíveis líquidos comerciais na condição em que são distribuídos nos postos de abastecimento em todo o país. Os experimentos se concentraram na gasolina tipo C por ser derivada do petróleo, ser o combustível mais consumido, e conseqüentemente, o que mais contribui para a poluição atmosférica.

O êxito da pesquisa traz benefícios ambientais aliados a vantagens econômicas, uma vez que minimiza a emissão de poluentes; promove melhor rendimento e menor consumo de combustível. A contribuição tecnológica da pesquisa é relevante, pois abre uma perspectiva ímpar para a solução do impacto ambiental que envolve o uso de combustíveis fósseis, mantendo-se inalterada a fonte de energia e a concepção técnica dos motores utilizados pela frota mundial.

A continuidade destes estudos tem como expectativa a finalização da pesquisa de inovação, por meio de um produto ou dispositivo a ser desenvolvido e instalado no sistema de alimentação de combustíveis dos motores de ciclo Otto para facilitar a queima completa do combustível reduzindo as emissões.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo Geral

Avaliar o potencial catalítico do fosfato de cálcio (BCP) para craqueamento dos combustíveis líquidos comerciais, utilizados nos motores de ciclo Otto, por meio da quantificação e análise dos produtos provenientes da quebra das moléculas

1.2.2 Objetivos Específicos

No objetivo geral proposto, espera-se que este estudo ofereça também oportunidades para se:

- a) identificar os parâmetros (massa e propriedades físico-químicas do fosfato de cálcio na forma de amostras de BCP e/ou proporções de combustíveis na reação) que otimizam o funcionamento do catalisador, ou seja, as condições que melhores resultados apresente quanto à eficiência da queima dos combustíveis líquidos e consequentemente maior redução da emissão de poluentes;
- b) verificar a influência da temperatura no potencial catalítico do fosfato de cálcio (BCP);
- c) analisar a composição e quantidades dos compostos gerados após o craqueamento.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Refino de Petróleo

O processo de refino do petróleo consiste na transformação do óleo cru em produtos cujas características estão associadas aos interesses tecnológicos para torná-los produtos de engenharia. Uma determinada quantidade de petróleo dá origem a graxas, óleos lubrificantes, parafinas, entre outros, mas nenhum destes possui maior valor comercial do que o combustível que confere movimento aos veículos. Foi pensando nesta necessidade de consumo que se desenvolveu um processo que permite transformar cadeias de hidrocarbonetos em gasolina. O craqueamento surgiu como solução para o alto consumo de combustíveis dos últimos anos. O processo é simples, hidrocarbonetos de grande peso molecular são quebrados em cadeias menores. Os catalisadores são importantes na produção, pois eles cumprem o papel de acelerar a reação de craqueamento, onde as longas cadeias são quebradas em cadeias menores por meio de catalisadores específicos.

Para o refino é necessário o craqueamento, definido como sendo o processo de quebra das cadeias longas dos hidrocarbonetos (moléculas maiores) contidas no petróleo *in natura*, em moléculas menores dos próprios hidrocarbonetos, como as encontradas, por exemplo, na gasolina – que é um clássico produto do refino.

O craqueamento pode ser feito pelo método térmico ou catalítico nas refinarias e também ocorre em condições naturais, no subsolo, pela ação da energia geotérmica, liberando principalmente o gás natural (SPEIHT, 2001).

2.1.1 Craqueamento térmico

O craqueamento térmico segue um mecanismo homolítico, ou seja, quebra de ligações simetricamente que em função da temperatura a formaram de pares de radicais livres. O processo consiste na destilação atmosférica em que o petróleo cru é aquecido e fracionado em uma torre de onde são extraídos os subprodutos por ordem crescente de densidade, a Figura 3 ilustra o processo descrito (ABSI-HALABI et al., 1996).

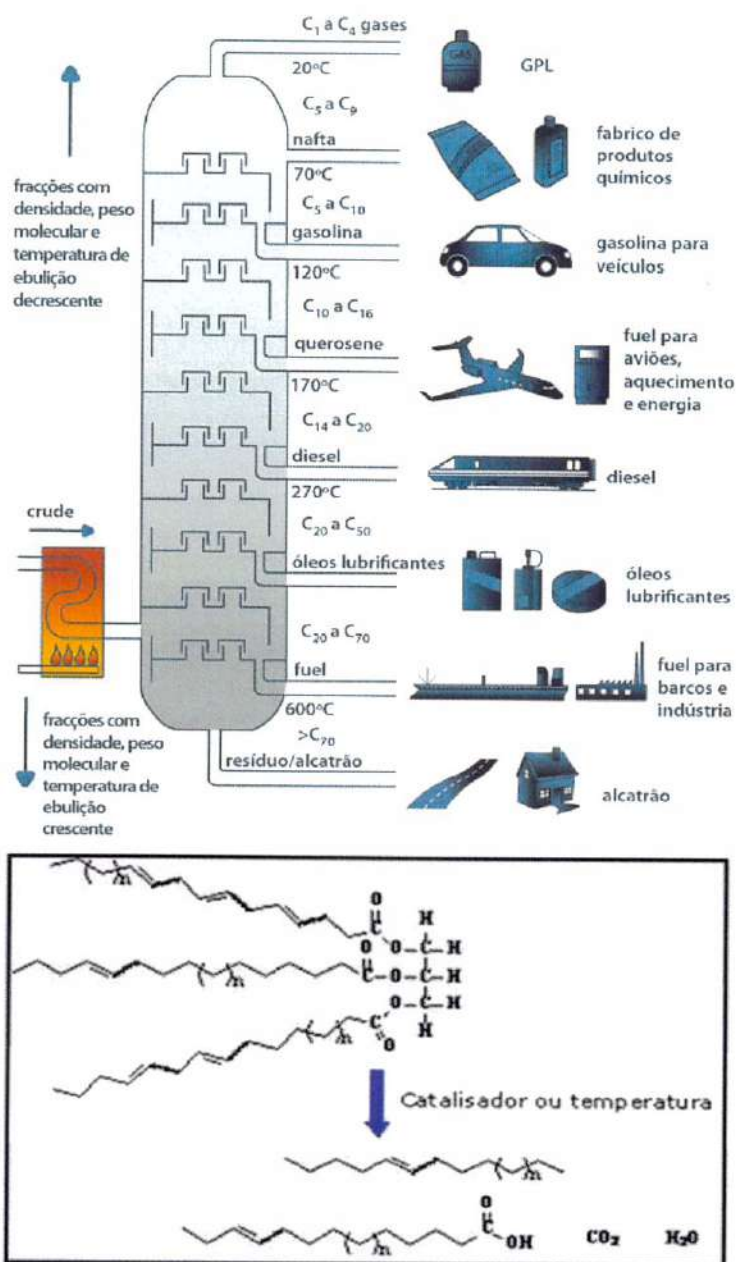


Figura 3 - Torre de destilação de petróleo Fonte: (ABSI-HALABI et al., 1996)

2.1.2 Craqueamento catalítico

O craqueamento catalítico envolve a presença de catalisadores ou produtos que aceleram a reação da quebra das moléculas, sólidos como silicatos de alumínio e outros como as zeólitas em contato com o óleo pesado promovem uma ruptura heterolítica (assimétrica) de ligações que cedem pares de íons de cargas opostas, geralmente um cátion contendo carbono e um ânion de hidretos ambos muito

instáveis. Os radicais livres localizados nos cátions de carbono são altamente reativos, o craqueamento cisalha as ligações C-C ocorre transferência de hidreto, reduzindo a energia do sistema, o potencial químico e estabiliza a nova molécula (MARTIN et al., 1992).

A Figura 4 apresenta o fluxo do processo de craqueamento catalítico em refinarias de petróleo que permitem a produção em grandes escalas de produtos "leves", tais como gás liquefeito de petróleo - GLP e gasolina das frações do petróleo pesado, como gasóleo e resíduos (alcatrão). O fluxo de craqueamento catalítico produz um alto rendimento de gasolina e GLP este processo é largamente utilizado em todo o mundo, uma vez que a demanda de gasolina em vários países é superior à dos óleos combustíveis. O craqueamento catalítico permite corrigir o déficit da produção de gasolina e GLP, suplementando a diferença entre a quantidade obtida diretamente do petróleo e a requerida pelo mercado mundial crescente (MOREIRA; SEID; GUIMARÃES, 2007).

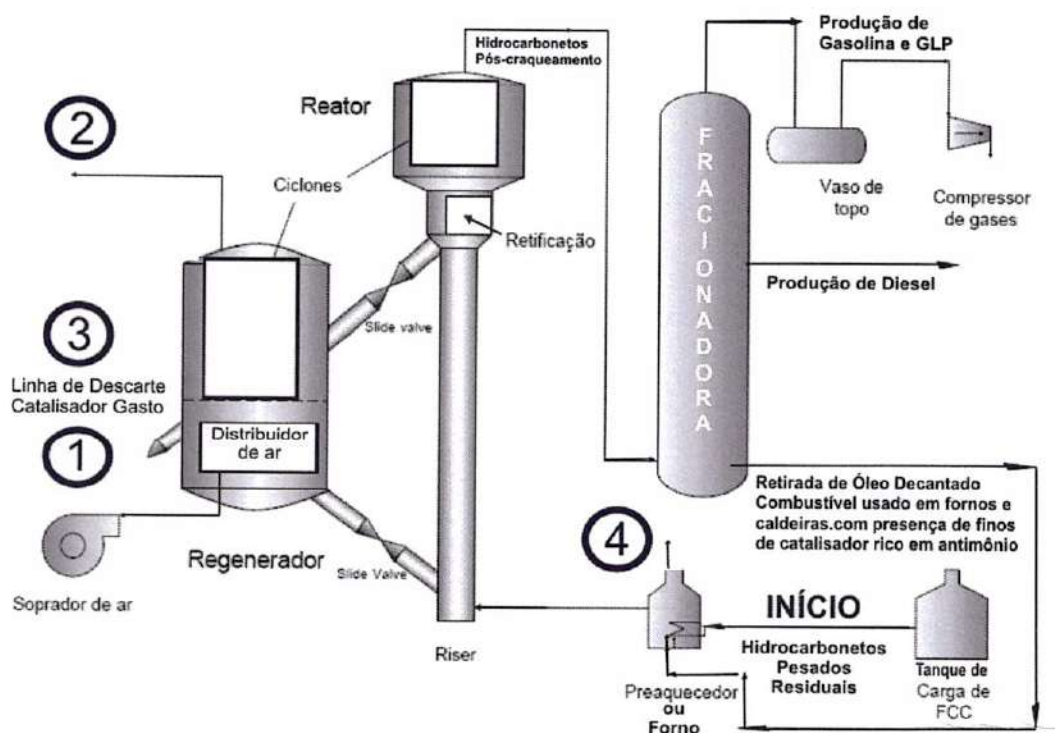


Figura 4 - Esquema de uma Unidade Craqueamento Catalítico Fonte (Refinaria Gabriel Passos/2009)

A etapa inicial do processo de refino é na maioria das vezes a destilação atmosférica (craqueamento térmico), na qual são extraídos, por ordem crescente de

densidade, gases combustíveis, GLP, gasolina, nafta, solventes e querosenes, óleo diesel e um óleo pesado, chamado de resíduo atmosférico, extraído pelo fundo da torre de destilação. Em seguida, este resíduo é reaquecido e enviado para outra torre onde o fracionamento se dá a uma pressão abaixo da atmosférica, sendo então extraída mais uma parcela de óleo diesel e um produto chamado genericamente de gasóleo.

O resíduo de fundo desta destilação pode ser especificado como óleo combustível ou asfalto, ou até mesmo servir como carga de outras unidades mais complexas de refinação, sempre com o objetivo de produzir produtos mais nobres do que a matéria-prima que os gerou. O gasóleo, por exemplo, serve como matéria-prima para o processo de craqueamento catalítico, utilizando catalisadores zeolíticos, em que altas temperaturas, conjugadas à presença de catalisadores químicos, que quebram suas moléculas, transformando-o em gases combustíveis, GLP, gasolina e outros produtos. (MARTIN et al., 1992).

O craqueamento catalítico fluido também conhecido como FCC - *Fluid Cracking Catalysis* utiliza como catalizadores as zeólitas, o hidrossilicato de alumínio, a bauxita e alumino-silicatos. As zeólitas dentre os materiais naturais e sintéticos utilizados no refino do petróleo são as que apresentam melhor potencial catalítico, no entanto, sua disponibilidade comercial é limitada pela não existência de fontes naturais suficientes para suprir a crescente demanda para esta e outras aplicações e o desenvolvimento de formas sintéticas esbarram comercialmente nos interesses e na proteção imposta pelas empresas desenvolvedoras (CARVALHO, 2009).

Segundo Carvalho (2009), o desenvolvimento de novos catalisadores é a saída para que o processo FCC que originalmente foi desenvolvido para a produção de gasolina possa ser alterado como vem ocorrendo para a produção de outros derivados leves. A avaliação do potencial catalítico do fosfato de cálcio para o craqueamento de combustíveis líquidos proposta nesse trabalho abrange também essa necessidade identificada por esse autor, sendo a ênfase desta revisão teórica.

2.2 Combustíveis

Os motores endotérmicos que trabalham segundo o ciclo Otto de quatro tempos utilizam basicamente combustíveis derivados do petróleo. Estes podem ser gasosos como o gás liquefeito de petróleo - GLP e ainda o gás natural veicular – GNV ou principalmente combustíveis líquidos como as gasolinas. Dentre os subprodutos derivados do petróleo, sem dúvida, a gasolina é a que tem maior demanda.

No Brasil, os veículos mais vendidos na última década possibilitam flexibilidade do uso de combustíveis, gasolina ou etanol, denominados “flex” ou bicomcombustíveis. Estes possuem a característica de funcionarem com gasolina, etanol ou ambos em quaisquer proporções em função do monitoramento eletrônico do sistema de alimentação que ajusta o funcionamento do motor de acordo com o tipo e quantidade de combustível detectado (SEU CARRO, 2002).

Entretanto, o foco deste trabalho de pesquisa está restrito aos combustíveis líquidos e considerando as condições de uso dos mesmos no país será adotada a terminologia de combustíveis líquidos comerciais para a gasolina tipo C que possui uma adição de álcool etílico anidro e para o próprio etanol.

2.2.1 Gasolina Tipo C

A gasolina comum disponibilizada no mercado, comercializada nos postos revendedores e utilizada em automóveis e outros equipamentos motorizados é a gasolina tipo C. Esta gasolina é preparada pelas companhias distribuidoras que adicionam álcool etílico anidro à gasolina tipo A isenta de álcool (C_nH_m onde $5 > n > 12$). O teor final de álcool na gasolina comercial atinge à faixa de 21 a 23 por cento em volume, conforme prevê a legislação vigente elaborada pelo Departamento Nacional de Combustíveis da ANP – Agência Nacional de Petróleo (DUPIN, 2004).

2.2.2 Etanol

O álcool etílico ou etanol é o mais comum dos alcoóis e caracteriza-se por ser um composto orgânico (CH_3CH_2OH), obtido por meio da fermentação de amido e outros açúcares, como a sacarose existente na cana-de-açúcar, nos açúcares da uva, beterraba, cevada e também mediante processos sintéticos.

O Etanol é um líquido incolor, volátil, inflamável, solúvel em água, com cheiro e sabor característicos. O álcool etílico, ou etanol, é usado no Brasil, em larga escala, como combustível, por meio de dois programas distintos: como álcool hidratado, comercializado via bombas específicas nos postos de abastecimento, em veículos movidos exclusivamente a álcool e em veículos "Flex", ou como álcool anidro em mistura obrigatória à gasolina nos veículos que se utilizam somente este combustível. (MARTINS et al., 2001).

2.3 Fosfatos de Cálcio

A palavra hidroxiapatita (HA) é etimologicamente formada pela conjunção das palavras hidroxi e apatita. Hidroxi refere-se ao grupo hidroxila (OH) e apatita é um mineral do grupo dos fosfatos de cálcio (Ca e P).

Os átomos de cálcio e fósforo formam um arranjo hexagonal no plano perpendicular ao eixo cristalino de mais alta simetria (eixo c - com o seguinte parâmetro de rede $a = b = 0,9432 \text{ nm}$ ($9,432 \text{ \AA}$) e $c = 0,6881 \text{ nm}$ ($6,881 \text{ \AA}$)).

Os centros ativos da HA são colunas constituídas pelo empilhamento de triângulos equiláteros de íons óxidos (O^{2-}) e de íons cálcio (Ca^{2+}) que estão ligados entre si por íons fosfato. Os átomos de oxigênio dos íons hidroxila estão situados a $0,9 \text{ \AA}$ abaixo do plano formado pelos triângulos de cálcio e a ligação O-H forma um ângulo de aproximadamente 30° com a direção c. Dos quatro átomos de oxigênio que constituem os grupos fosfatos, dois estão situados em planos perpendiculares à direção c e os outros dois são paralelos a esta direção.

Fosfato de cálcio é o nome dado a um grupo de minerais que contém íons de cálcio (Ca^{2+}) juntamente com ortofosfatos (PO_4^{3-}), metafosfatos ou pirofosfatos ($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$) e ocasionalmente hidrogênio ou íons de hidróxido. Os fosfatos de cálcio devido às suas estruturas complexas são materiais com elevada capacidade de acolher outros elementos químicos nessa estrutura, permitindo substituições de Cálcio e Fósforo por vários outros íons ou partes de moléculas orgânicas. Por exemplo, o cálcio pode ser substituído por estrôncio, magnésio, bário, chumbo; o fosfato por ser substituído vanadatos, boratos, manganatos, e assim por diante (SILVA, 2003).

Em virtude da característica de incorporar outros íons na sua rede cristalina, estes compostos químicos receberam o nome de apatita, palavra que no grego

significa enganar. A apatita, muitas vezes, se confunde com outras estruturas minerais do grupo dos fosfatos de cálcio. O nome Hidroxiapatita (HA) define a composição de um destes compostos de cálcio e fósforo, sendo descrito quimicamente como: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ou mais simplificada $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ e relação estequiométrica Ca/P de 1,67, conforme mostra Figura 5 (ARAUJO; SANTOS FILHO, 2008).

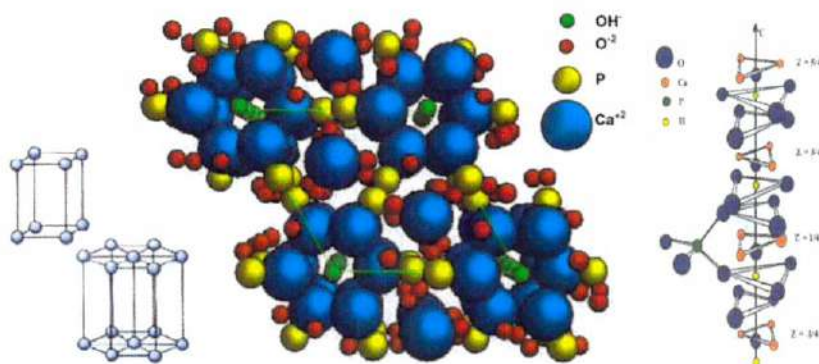


Figura 5 - Célula unitária da Hidroxiapatita
Fonte: (ARAUJO; SANTOS FILHO, 2002)

A célula unitária da HA contém dez íons cálcio localizados em sítios não equivalentes, sendo quatro no sítio I – Ca(I) e seis no sítio II - Ca (II). Os íons cálcio localizados no sítio I estão alinhados em colunas, enquanto os íons cálcio do sítio II estão arranjados em triângulos equiláteros perpendiculares à direção c da estrutura. Os cátions do sítio I estão coordenados a seis átomos de oxigênio pertencentes a diferentes tetraedros de PO_4^{3-} e também a três outros átomos de oxigênio relativamente distantes. A existência de dois sítios de íons cálcio traz consequências importantes para a HA em um processo catalítico envolvendo possíveis trocas iônicas ou adsorção. Na estrutura hexagonal, o grupo hidroxila ocupa apenas 50 % das posições estatisticamente possíveis (favorecendo a desidratação de álcoois).

A HA tem sua principal ocorrência no meio fisiológico (animais vertebrados) estando presente num percentual da ordem 70% do peso dos ossos. Estes compostos químicos são também obtidos na forma cristalina e têm a sua ocorrência nos seguintes sistemas biológicos - 98% do esmalte dentário, dentina, cálculos dentários, cálculos urinários e calcificação de tecidos cartilaginosos.

Seres vertebrados segundo modelos geológicos também foram fundamentais para origem dos depósitos de petróleo na crosta do planeta, daí sua atividade ou seletividade química. (FARIAS, 2008).

Desde então vários pesquisadores também vêm estudando novos protocolos de síntese, tentando produzir um material que apresente propriedades biológicas, químicas e mecânicas específicas e viabilidade econômica para produção em larga escala. Atualmente, a hidroxiapatita (HA) já adquiriu posição de destaque entre os materiais da área de saúde, industrial e ambiental. As substituições na hidroxiapatita resultam em variações de suas propriedades como, parâmetros de rede, morfologia e solubilidade, normalmente sem alterar a simetria hexagonal. Em alguns tipos de substituições podem afetar a estrutura das apatitas. (SANTOS, 2002).

A fase beta fosfato tricálcico (β -TCP) possui uma fórmula química dada por $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ com relação Ca/P de 1,5. A Figura abaixo representa a estrutura cristalina do β -TCP mostrando uma Célula unitária do β -TCP e a configurações de grupos CaO_n e PO_4 presentes em sua rede (vide Figura 6 Célula unitária do β -TCP).

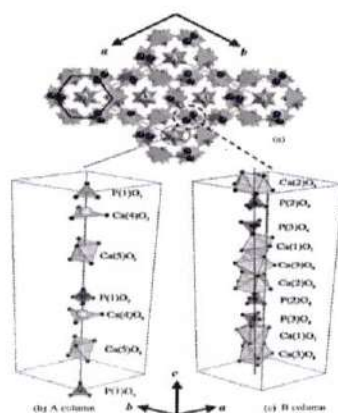


Figura 6 - β -TCP com uma projeção da estrutura cristalina no plano (001), mostrando as colunas A e B. (a) Célula unitária do β -TCP (b) e (c) Configurações de grupos CaO_n e PO_4 .

Fonte: (ARAUJO; SANTOS FILHO, 2002)

O BCP, também chamado de fosfato de cálcio bifásico, foi desenvolvido por grupos de pesquisas que estudavam formas de viabilizar comercialmente produtos

contendo hidroxiapatita para procedimentos médicos reparadores, para estudos de cromatografia (biomacromoléculas) e processamento de álcoois. (SILVA, 2003).

2.4 Motores Endotérmicos

Segundo Giacosa (1980) os motores térmicos, são de combustão externa quando a energia liberada pela combustão é transferida para um segundo fluido, como ocorre, por exemplo, nas caldeiras, que para se produzir um trabalho ou uma determinada potencia ocorrem perdas significativas e geralmente baixo rendimento.

Nos motores de combustão interna (Figura 7), também chamados motores endotérmicos, o fluido que produz trabalho – mistura ar / combustível, forma o próprio produto da combustão, estes são motores são os que apresentam maior eficiência. (ROCHA, 2009).

O ar entra no motor, participa como comburente na combustão, que é uma explosão, recebe o calor desenvolvido, alcançando temperatura elevada e depois, como parte dos gases de escape, é expulso para fora do motor. Os motores endotérmicos normalmente são os mais utilizados para transporte em geral e esta aplicação tem sido questionada na ultima década devido as altas taxas de emissões em razão do uso de combustíveis fósseis, em escala crescente (MACHADO, 2010).



Figura 7 - Motor endotérmico
Fonte: (ROCHA, 2009)

2.4.1 Motores de Ciclo Otto

Os motores endotérmicos se dividem em motores de ignição por centelha - ciclo Otto, ou motores de ignição por compressão - ciclo Diesel. Outras classificações são apresentadas por diferentes autores citados por Martins (2006), mas para os objetivos deste trabalho de pesquisa somente será descrito em detalhes o funcionamento dos motores endotérmicos segundo o ciclo Otto.

Os motores que trabalham segundo o ciclo Otto podem ser de quatro tempos, onde o ciclo equivale a duas voltas na árvore de manivelas (720 graus), ou dois tempos, nesse caso o ciclo equivale a uma volta na árvore de manivelas (360 graus). A árvore de manivelas é o componente mecânico que transforma em rotação o movimento retilíneo dos pistões a cada ciclo. Por admitirem simultaneamente combustível e lubrificante juntamente com o ar, os motores de dois tempos, ocasionam emissões de poluentes acima dos padrões estabelecidos pela legislação e tem sua utilização restrita a protótipos, miniaturas e a veículos de exibição / competição, em razão de sua simplicidade construtiva – menor numero de partes móveis e por alcançarem altas potencias com menor capacidade volumétrica. (MARTINS, 2006).

A Figura 8 representa esquematicamente os quatro tempos de um motor ciclo Otto.

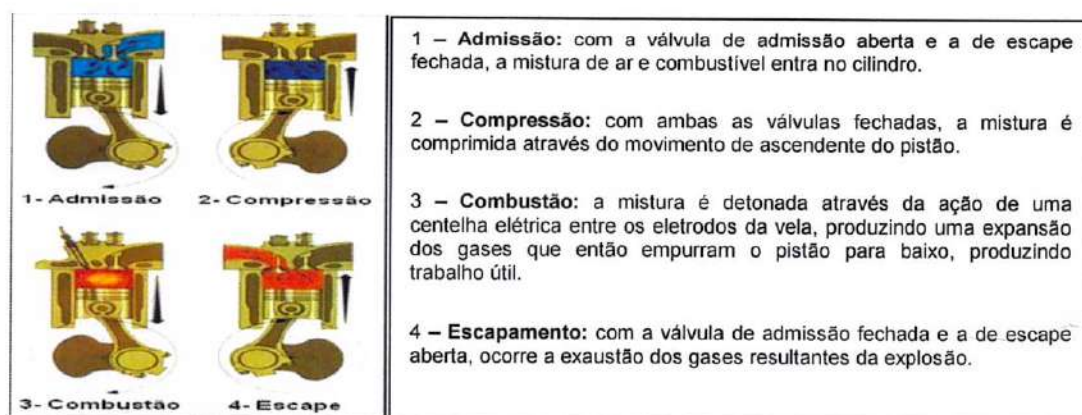


Figura 8 - Ilustração dos quatro tempos de um motor de ciclo Otto

Fonte: (ROCHA, 2009)

2.5 Poluição Atmosférica

Algumas indústrias, por características inerentes às suas atividades, causam altos níveis de poluição. A indústria automobilística, que coloca em circulação veículos movidos por propulsores de combustão interna, indispensáveis ao desenvolvimento econômico e social, é sem dúvida a principal responsável pelas emissões que promovem o chamado “efeito estufa”, bem como, dos congestionamentos que intensificam os problemas ambientais e elevam o consumo de combustíveis dentro de um ciclo vicioso (DINIZ; ARRAES; FRANÇA, 2002).

Os gases de escapamento ou da descarga de um motor movido a etanol contém vapor de água, óxido de carbono (CO) e óxidos de nitrogênio (NOx). No entanto os gases liberados por motores a gasolina e a óleo diesel contém também óxidos de enxofre (SOx) e micropartículas sólidas (MP) que são potenciais poluentes da atmosfera nas grandes cidades. Essas micropartículas - que formam principalmente a fumaça oriunda do sistema de descargas dos automóveis e nitidamente de veículos movidos a diesel – quando inaladas produzem danos as vias respiratórias. (DINIZ; ARRAES; FRANÇA, 2002).

A Figura 9 apresenta algumas reações químicas da combustão da gasolina nos motores endotérmicos e os gases resultantes deste processo de queima:

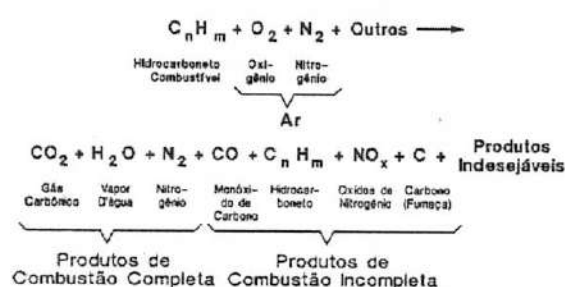


Figura 9 - A reação de combustão dos hidrocarbonetos
 Fonte: (MACHADO, 2010)

A Figura 10 mostra a distribuição dos níveis de emissões atmosféricas em função do tipo de motor e combustível utilizado.

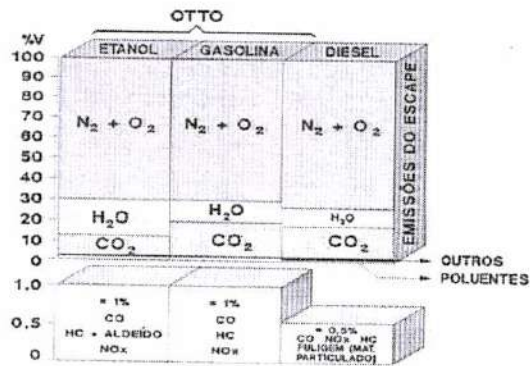


Figura 10 - Distribuição dos poluentes por tipo de motor e combustível
Fonte: (MACHADO, 2010)

Na Figura 11, é possível observar os vários tipos de interferências no meio ambiente, causadas especificamente pelo funcionamento de motor endotérmico.

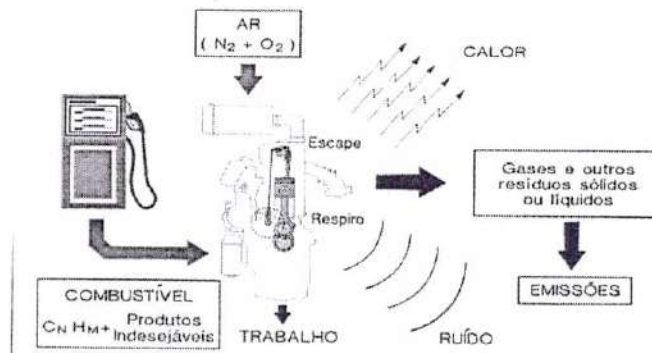


Figura 11 - Efluentes, resíduos sólidos e demais poluentes gerados por um motor
Fonte: (MACHADO, 2010)

3 METODOLOGIA

Este trabalho de pesquisa busca avaliar o potencial catalítico por meio da análise dos produtos provenientes da quebra das moléculas dos combustíveis líquidos comerciais utilizados nos motores de ciclo Otto. Foi proposta uma matriz de experimentos visando estudar o processo de craqueamento para melhoria da combustão, e consequentemente atenuação da emissão de poluentes. Um procedimento experimental foi elaborado e pode ser observado no fluxograma apresentado na Figura 12.

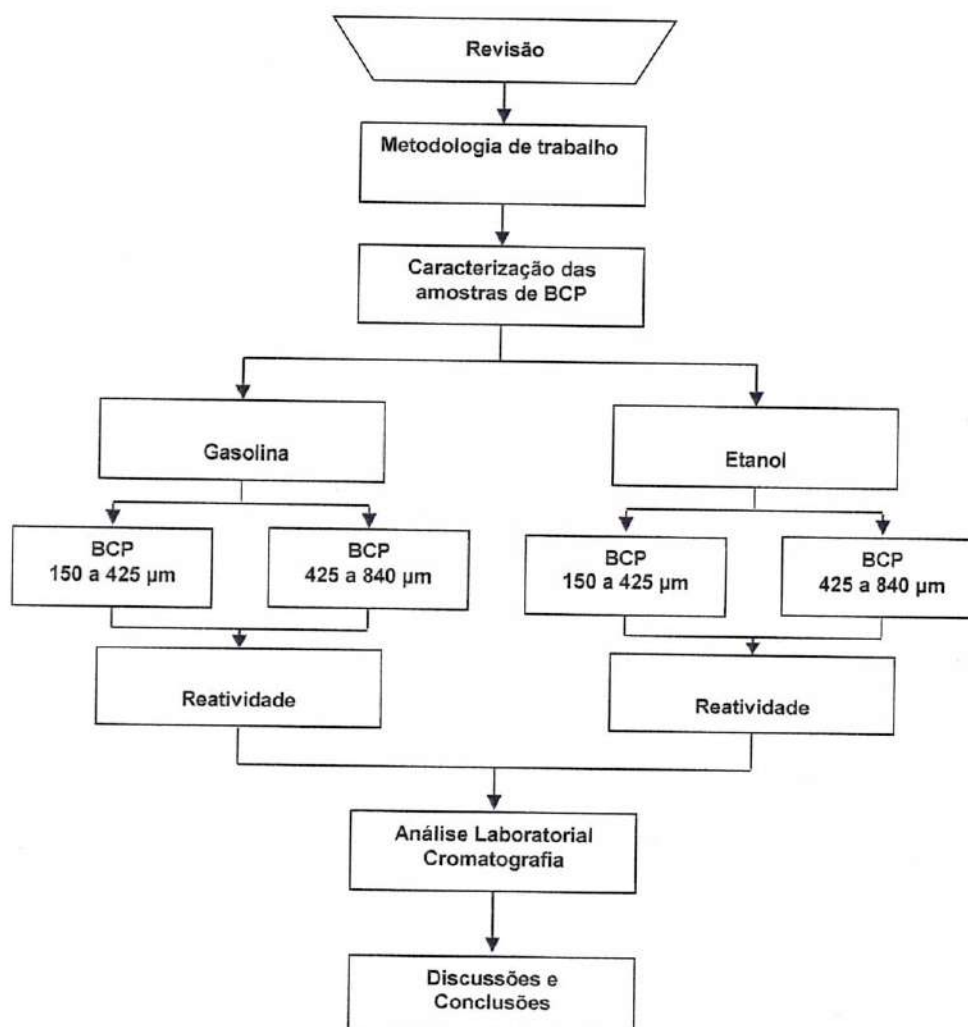


Figura 12 - Fluxograma da Pesquisa
Fonte: Elaborado pelo autor

3.1 Materiais

3.1.1 Fosfato de Cálcio

As amostras de BCP de BCP (HA+ β -TCP) com granulometria de 150-425 μm e 425-840 μm . O BCP usado para produzir as amostras de BCP é composto por 90/10 HA/ β -TCP (em peso). informações relativas ao processamento e/ou preparação das amostras de BCP, não são contempladas nesta pesquisa que se limitará a apresentar a caracterização físico-química relacionados à forma, dimensão, composição de fases, área superficial e porosidade das amostras utilizadas, e foram classificadas por coluna de peneiramento (escala Tyler):

- 425-840 μm (passante na peneira de malha 20 e retido na malha 35)
- 150-425 μm (passante na peneira de malha 35 e retido na malha 100)

A opção pela forma esférica das amostras de BCP, está relacionada com o fato desta, permitir uma maior exposição ou contato direto da sua superfície com os combustíveis líquidos. Duas faixas granulométricas distintas amostras de BCP - Fosfato de Cálcio Bifásico foram utilizadas, em função da maior disponibilidade de material processado para os experimentos do outro trabalho. A primeira faixa amostras de BCP de 150 até 425 μm e a segunda com amostras com dimensões acima de 425 até 840 μm .

Outro fator preponderante na forma das amostras de BCP utilizadas neste trabalho de pesquisa é o seu aspecto de elevada rugosidade superficial, ultraestrutural e poroso, que favorece a reatividade da substância com os combustíveis líquidos utilizados.

3.1.2 Combustíveis Líquidos

A gasolina e o etanol utilizados nos experimentos realizados nesta pesquisa foram adquiridos em postos das tradicionais redes de distribuição de combustíveis. Portanto, não compõe o planejamento experimental deste trabalho de pesquisa a caracterização e análise detalhada da composição dos combustíveis utilizados, que para efeitos das discussões e análises posteriores estão definidos como combustíveis comerciais. As informações sobre os combustíveis são aquelas disponibilizadas pelos produtores / distribuidores.

3.2 Métodos

3.2.1 Planejamento de Experimentos

A avaliação do potencial catalítico dos fosfatos de cálcio para craqueamento dos combustíveis líquidos comerciais aplicados em motores de ciclo Otto foi realizada no ambiente do laboratório de motores do CEFET-MG, entretanto, os experimentos planejados para esse trabalho de pesquisa somente contemplaram as avaliações em tempo real (todos os experimentos foram realizados com o tempo de 60 segundos) da reatividade do BCP em quantidades e proporções variadas em contato com os combustíveis líquidos comerciais em diferentes temperaturas e volumes conforme mostra a Tabela 1.

SEQUÊNCIA EXPERIMENTO	GRANULOMETRIA BCP (μ m)	QUANTIDADE BCP (g)	QUANTIDADE COMBUSTÍVEL (ml)	TEMPERATURA °C
I A1	150 a 425	1	GASOLINA 4	70
I A2	150 a 425	1	GASOLINA 4	80
I B1	150 a 425	1	GASOLINA 7	70
I B2	150 a 425	1	GASOLINA 7	80
I C1	150 a 425	1	GASOLINA 10	70
I C2	150 a 425	1	GASOLINA 10	80
II A1	425 a 840	1	GASOLINA 4	70
II A2	425 a 840	1	GASOLINA 4	80
II B1	425 a 840	1	GASOLINA 7	70
II B2	425 a 840	1	GASOLINA 7	80
II C1	425 a 840	1	GASOLINA 10	70
II C2	425 a 840	1	GASOLINA 10	80
III A1	150 a 425	2	GASOLINA 4	70
III A2	150 a 425	2	GASOLINA 4	80
III B1	150 a 425	2	GASOLINA 7	70
III B2	150 a 425	2	GASOLINA 7	80
III C1	150 a 425	2	GASOLINA 10	70
III C2	150 a 425	2	GASOLINA 10	80
IV A1	425 a 840	2	GASOLINA 4	70
IV A2	425 a 840	2	GASOLINA 4	80
IV B1	425 a 840	2	GASOLINA 7	70
IV B2	425 a 840	2	GASOLINA 7	80
IV C1	425 a 840	2	GASOLINA 10	70
IV C2	425 a 840	2	GASOLINA 10	80
V 1	150 a 425	1	ETANOL 10	80
V 2	425 a 840	1	ETANOL 10	80

Tabela 1 - Planejamento dos experimentos Fonte: Elaborada pelo autor da pesquisa

3.2.2 Método de Caracterização (AMOSTRAS DE BCP)

O peneiramento das amostras de BCP foi realizado nas instalações da empresa Inside Materiais Avançados Ltda. pela Professora Rachel Mary Othues, em duas faixas de tamanhos 150 a 425 μm e 425 a 840 μm . Foram utilizadas as frações passantes e retidas em cada grupo de peneira. Por exemplo, a faixa maior foi separada da seguinte forma: material passante na peneira 840 μm e retida em 425 μm , ou seja, as amostras de BCP possuem tamanhos entre 839 a 425 μm .

3.2.2.1 Fluorescência de Raios-X (FRX) e Difração de Raios-X (DRX)

A Fluorescência de Raios-X (FRX) e a Difração de Raios-X (DRX) foram realizadas com o intuito de determinar contaminantes do processo de obtenção das amostras de BCP e/ou modificações nas fases presentes, respectivamente. Ambos os equipamentos são Shimadzu pertencentes ao Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAT – CEFET/MG) e foram operados dentro de parâmetros de ensaios normalizados (tensão 30 KV, corrente 800 mA e ângulo 20-80°).

3.2.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

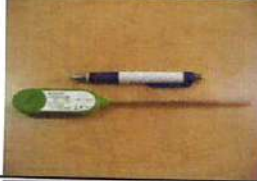
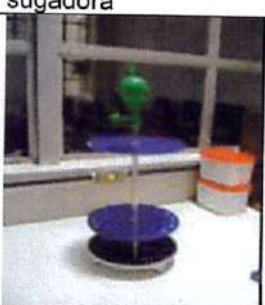
As análises de topográfica das amostras de BCP foram realizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) nos laboratórios do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais – CEFET/MG, pertencentes ao Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAT). Nestes ensaios as amostras de BCP foram metalizadas com ouro investigadas até ampliações de 4000 vezes sendo também realizadas análise de composição por espectroscopia de energia dispersiva de Raios-X (EDXA).

3.2.2.3 Determinação da área superficial específica – BET e Espectroscopia de infravermelho - FTIR

A determinação da área superficial específica analisada por BET e análise de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier foram realizadas em laboratórios da Escola de Engenharia da UFMG.

3.3 Experimentos de Bancada

Na avaliação do potencial catalítico dos fosfatos de cálcio para craqueamento da gasolina e do etanol em ensaios de bancada conforme parâmetros descritos na Tabela 1 foram utilizando os equipamentos apresentados no Quadro 1 para realização dos experimentos, e posteriormente, medição da perda de massa do combustível para quantificação da reatividade do experimento.

TIPO	FAIXA DE MEDIÇÃO	RESOLUÇÃO	APLICAÇÃO	IMAGEM
Balança analítica TRUWEIGH MODELO TW 50	0 – 50 g	0,01 g	Medição de massa para os experimentos	
TERMOMETRO DIGITAL MODELO KT 400	- 50°C a + 300°C	+/- 0,1°C	Monitoramento da temperatura da água aquecida.	
Cronômetro on line – disponível em www.Cronometroonline.com.br	00:00:000 a 99:99:999 s	0,001 s	Monitoramento do tempo de experimento	
Outros acessórios utilizados				
Vidraria (Becker/ Elemayer/Tubo de ensaio)		Aquecedor elétrico/Chapa amianto		Pipeta com pera sugadora
				

Quadro 1 - Equipamentos e acessórios utilizados nos experimentos
Fonte: Elaborado pelo autor da pesquisa

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Motores do DEMAT e consistiram em reservar o combustível em Erlenmeyer de 250 ml, colocar o tubo de ensaio em uma base de isopor para estabilização deste (equilíbrio) sobre a balança e tará-la. Foram de acordo com a matriz experimental (Tabela 1) adicionadas as quantidades de BCP adequadas a cada etapa do experimento, e então pesada. Com o uso da pipeta e da pera sugadora, o combustível era colhido no Erlenmeyer e colocado no tubo de ensaio com as quantidades determinadas para experimento também de acordo a matriz de experimentos (Tabela 1).

Durante estes procedimentos, a água era aquecida em aquecedor elétrico, dentro de um Becker e a temperatura controlada com termômetro digital. Ao alcançar a temperatura adequada a cada etapa do experimento, o tubo de ensaio contendo o BCP/combustível nas quantidades determinadas era introduzido no Becker e o tempo controlado através de um cronometro digital. Os dados experimentais massa inicial, massa final e tempo (fixado em 60 segundos) foram coletados para posterior tabulação e análise.

3.4 Análises dos Gases: Cromatografia Gasosa acoplada Espectrômetro de Massa

Para identificação dos gases resultantes da reação entre o BCP e a gasolina, principal combustível líquido utilizado nos motores de ciclo, optou-se pela análise dos mesmos por meio da cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massa CG/MS. A evidência objetiva da eficácia do BCP para promover o craqueamento dos combustíveis líquidos foi realizada de forma qualitativa utilizando-se equipamento instalado nas dependências do Laboratório de Cromatografia do Departamento de Química do CEFET-MG. Para tal, a amostra submetida à análise foi extraída segundo procedimento operacional específico do equipamento.

Foi utilizada a técnica de cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massa – CG/MS para análise da composição ou frações de gases gerados em decorrência da adição de combustível ao BCP em recipiente apropriado ao procedimento de análise utilizando-se a reação entre 4ml de gasolina e 1 g de BCP na granulometria de 425 a 840 μm por um período de 20 minutos na temperatura de 80 °C. Os ensaios foram feitos em triplicatas com 1 g e 2 g com as amostras de BCP, para quantificação da área abaixo da curva foi utilizado o programa Quantikov.

Inicialmente um dispositivo contendo uma fibra – Polidimetilsiloxano SPME com 100 μm foi submetido a análise para obtenção do espectro branco, ou seja ausência de adsorção de qualquer substância em sua superfície. A mistura combustível/BCP foi então aquecida e na temperatura de 80°C a fibra coletora foi introduzida através do dispositivo e exposta aos gases liberados pela reação ocorrida no intervalo de tempo de 2 minutos para adsorção dos mesmos.

Após este tempo pré-determinado o dispositivo contendo a fibra SPME foi levado ao cromatógrafo a gás com detector de massas marca AGILENT modelo 7890A GC – 5975C SERIES MSD para as medições. O equipamento é mostrado na Figura 13.



Figura 13 - Cromatógrafo utilizado na análise Fonte: Autor da pesquisa

Os resultados dos experimentos e as discussões compõem o capítulo seguinte deste trabalho e serão apresentados na sequência.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização das amostras de BCP

Os resultados a seguir são da caracterização microestrutural das amostras de BCP nas condições como recebidos.

4.1.1 Difração de Raios-X das amostras de BCP

As figuras abaixo (Figuras 14 e 15) mostram os espectros de DRX dos pós antes e após a etapa de produção das amostras de BCP. Pode-se observar que não houve modificação nas fases presentes (fase majoritária hidroxiapatita - HA e fase minoritária o β -TCP). Nesta análise de difração de raio-X não foi indicada nenhuma outra fase ou impureza oriunda do processo de fabricação. São indicados os picos de HA e β -TCP após a produção nas proporções de 90/10 por cento, respectivamente.

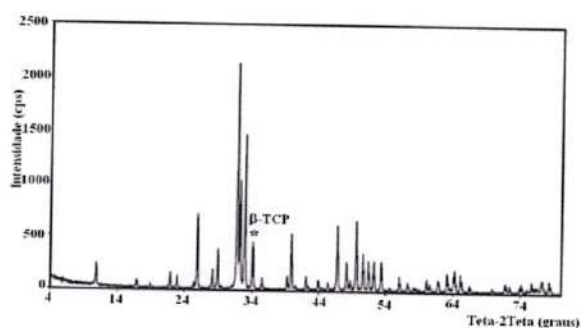


Figura 14 Difratograma do BCP antes da produção das amostras de BCP - BCP HA/ β -TCP (90/10).

Fonte: Cedido por OSTHUES.

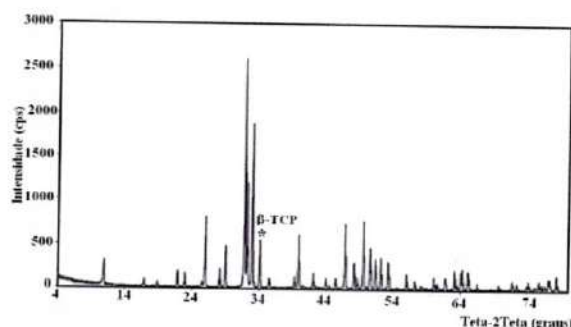


Figura 15 - Difratograma das amostras de BCP com diâmetro entre 150-425 μ m sinterizadas

Fonte: Cedido por OSTHUES.

4.1.2 Espectroscopia de Infra-vermelho (FTIR) das amostras de BCP

O espectro de FTIR típico para as duas distribuições de tamanhos de AMOSTRAS DE BCP é mostrado na Figura 16. Podem-se observar picos característicos do PO_4 nas faixas de 570, 603, 961, 1049 e 1090 cm^{-1} . As bandas de 3500-3400 e 600-650 cm^{-1} são módulos vibracionais do OH^- indicando a absorção de água estrutural.

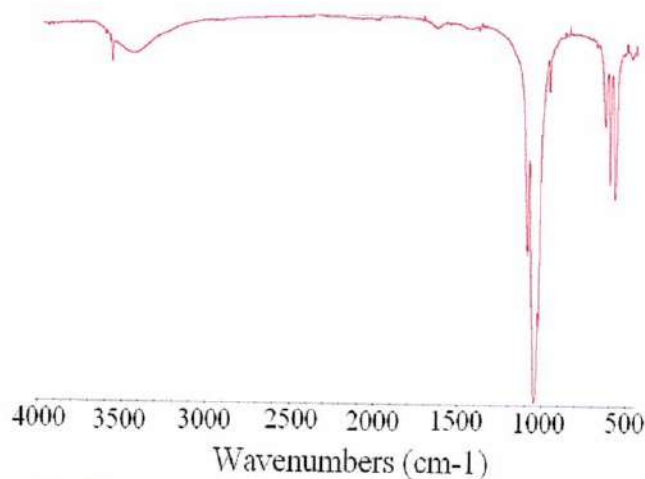


Figura 16 - Espectro de FTIR das amostras de BCP
 Fonte: Cedido por OSTHUES.

4.1.3 Fluorescência de Raios-X das amostras de BCP

Os resultados dos espectros de FRX também mostram que as amostras de BCP não apresentam contaminantes orgânicos e inorgânicos do processo de fabricação. Provavelmente, os compostos foram pirolisados (termólise) durante a sinterização a 1200°C. Os ensaios de fluorescência das duas distribuições de tamanhos 150-425 e 425-840 μm não mostraram diferenças na composição ou presença de elementos químicos contaminantes.

4.1.4 Microscopia Ótica e Eletrônica de Varredura das amostras de BCP

As figuras abaixo (Figura 17) mostram micrografias de estereromicroscópio ótico (MO) com dimensões entre 150-425 μm classificadas por peneiramento. Nesta figura é mostrada a forma e dimensão das partículas de Fosfato de Cálcio Bifásico (amostras) utilizado nos experimentos.

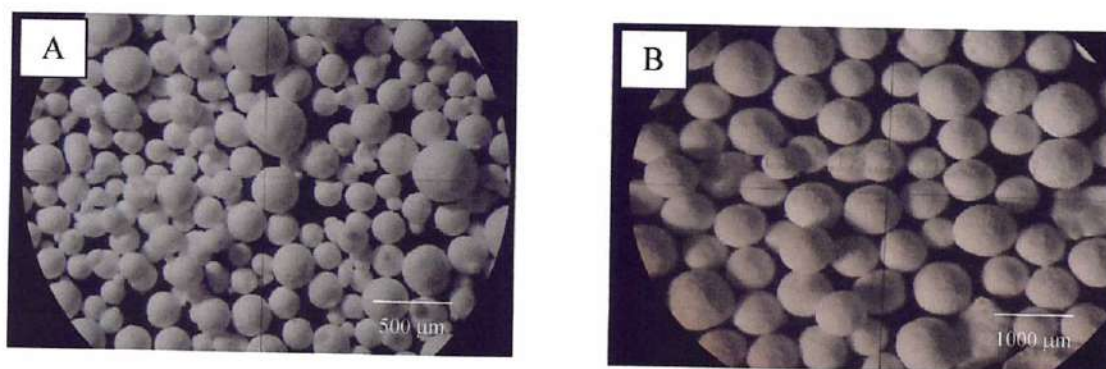


Figura 17 - Amostras de BCP. a) 15-425 µm e b) 425-840 µm.

Fonte: Cedido por OSTHUES.

A micrografia da Figura 18 mostra um exemplo de esferas verdes obtida no microscópio eletrônico de varredura, onde se observa aspecto esferoide com relativa consistência dos grânulos antes da sinterização.

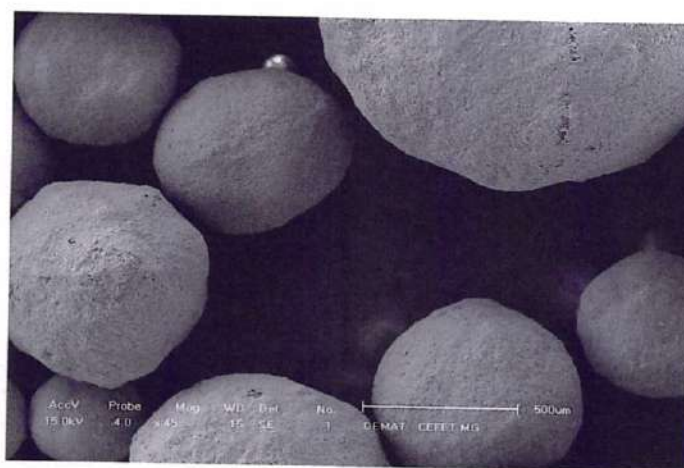
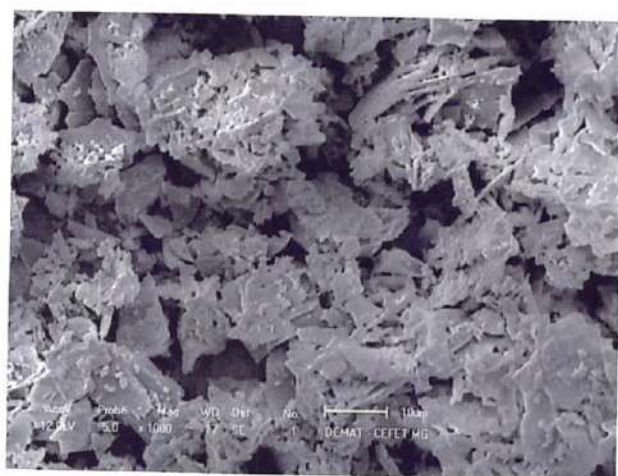
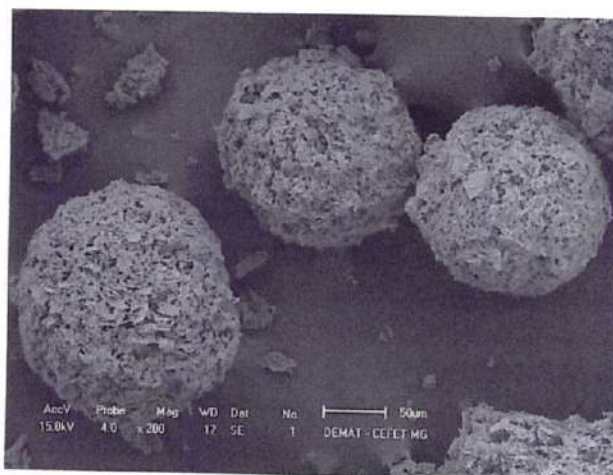


Figura 18 - Imagens de MEV das amostras de BCP (425-840 µm) na condição verde (sem sinterização) Fonte: Cedido por OSTHUES.

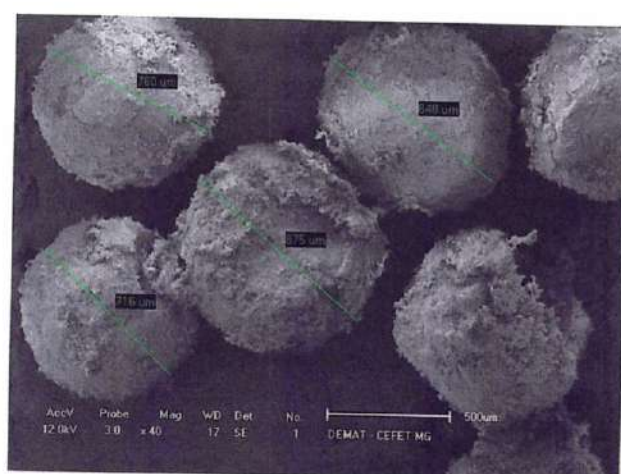
A Figura 19 apresenta o aspecto rugoso da superfície das amostras, além de porosidade intrínseca o que eleva a área superficial, que foi observado pela microscopia eletrônica de varredura - MEV.



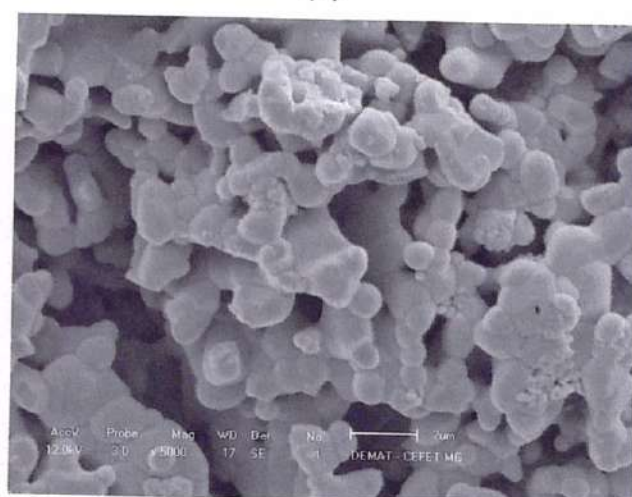
(a)



(b)



(c)



(d)

**Figura 19 - Micrografias (MEV) do BCP com dimensões entre 425-840 μm .
 (a) BCP amp. 1000X; (b) amp. 200X;
 (c) superfície com amp. 500X e (d) superfície com amp. 5000X.**

Fonte: Cedido por OSTHUES.

A Figura 20 apresenta o aspecto ultraestrutural das amostras de BCP no qual se observa a porosidade e/ou área de reatividade para os combustíveis.

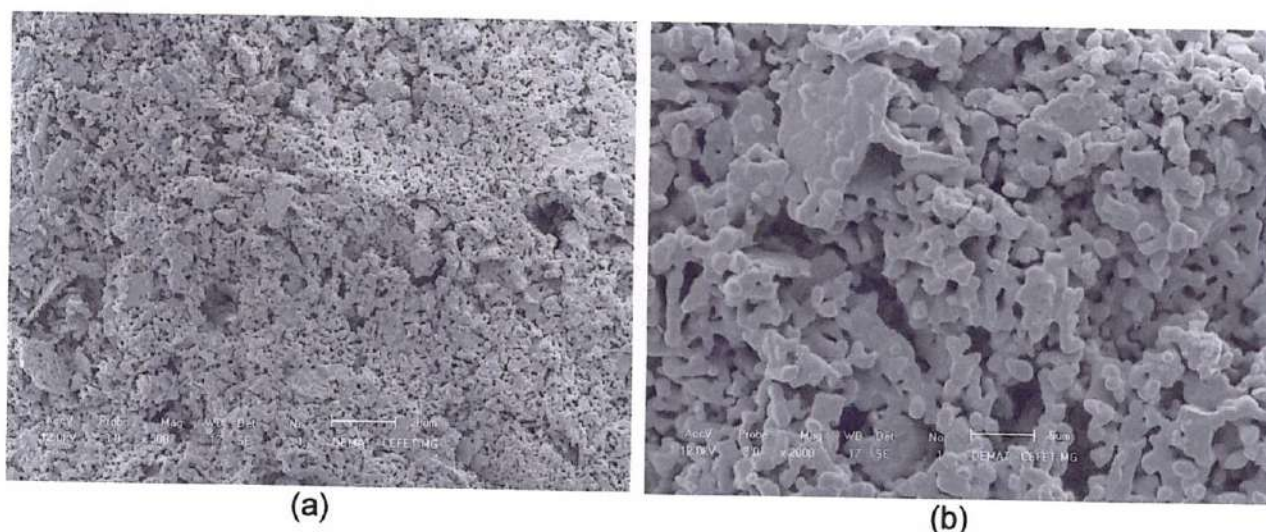


Figura 20 - Micrografias da superfície das amostras de BCP utilizado, (a) ampliação 2000x, (b) ampliação 4000x.
 Fonte: Cedido por OSTHUES.

4.1.5 Área Superficial (BET) das amostras de BCP

A área superficial das amostras de BCP foi determinada por adsorção de nitrogênio por meio do uso de um equipamento Quantachrome Autosorb *. A área superficial das amostras com dimensões entre 150-425 μm foi igual a 1,11 m^2/g , volume de poros de 0,003 cm^3/g e diâmetro médio dos poros de 0,18 μm .

4.2 Experimentos de Bancada

Os resultados dos experimentos de bancada dos combustíveis são mostrados nas tabelas 2 a 8 com a reatividade medida pela perda de massa do combustível, e respectivos gráficos do percentual de perda de massa dos combustíveis (Figuras 21 a 24):

* Quantachrome Autosorb é Marca Registrada da Quantachrome Instruments

COMBUSTÍVEL			Mi	Mf	Dif	Média	Desvio Padrão	%
Gasolina C	(ml)	°C	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	
	4	70	32,62	32,56	0,06	0,067	0,006	0,20
				32,55	0,07			
				32,55	0,07			
	80	80	32,62	32,47	0,15	0,233	0,072	0,72
				32,35	0,27			
				32,34	0,28			
	7	70	34,91	34,79	0,12	0,12	0,05	0,35
				34,74	0,17			
				34,83	0,08			
	80	80	34,91	34,38	0,53	0,39	0,14	1,27
				34,37	0,37			
				34,65	0,26			
10	70	70	36,94	36,76	0,18	0,170	0,026	0,46
				36,8	0,14			
				36,75	0,19			
	80	80	36,94	36,72	0,22	0,32	0,10	0,86
				36,52	0,42			
				36,63	0,31			

Tabela 2 – Dados experimentais dos Ensaio de Bancada para a gasolina C sem as amostras de BCP. Fonte: Elaborado pelo autor

COMBUSTÍVEL			Mi	Mf	Dif	Média	Desvio Padrão	%
Etanol	(ml)	°C	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	
	10	80	37,57	37,55	0,02	0,02	0,01	0,04
				37,56	0,01			
				37,55	0,02			

Tabela 3 – Dados experimentais dos Ensaio de Bancada para o Etanol sem as amostras de BCP. Fonte: Elaborado pelo autor

I	BCP		COMBUSTÍVEL (Gasolina C)	°C	BCP + GASOLINA					
					Mi	Mf	Dif	Média	Desvio Padrão	%
SEQ	(µm)	(g)	(ml)		(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	
I A1	150 a 425	1	4	70	3,9	3,35	0,55	0,38	0,15	9,74
						3,64	0,26			
						3,57	0,33			
I A2			80	80	3,9	3,02	0,88	0,86	0,04	21,97
						3,09	0,81			
						3,02	0,88			
I B1			7	70	6,2	5,57	0,63	0,75	0,12	12,20
						5,34	0,86			
						5,42	0,78			
I B2			80	80	6,2	4,59	1,61	1,73	0,11	27,96
						4,37	1,83			
						4,44	1,76			
I C1			10	70	8,7	7,4	1,3	1,39	0,28	16,05
						6,99	1,71			
						7,52	1,18			
I C2			80	80	8,7	5,64	3,06	3,58	0,66	41,19
						5,34	3,36			
						4,37	4,33			

Tabela 4 - Dados experimentais dos Ensaio de Bancada para os experimentos I A, I B e I C com as amostras de BCP. Fonte: Elaborado pelo autor

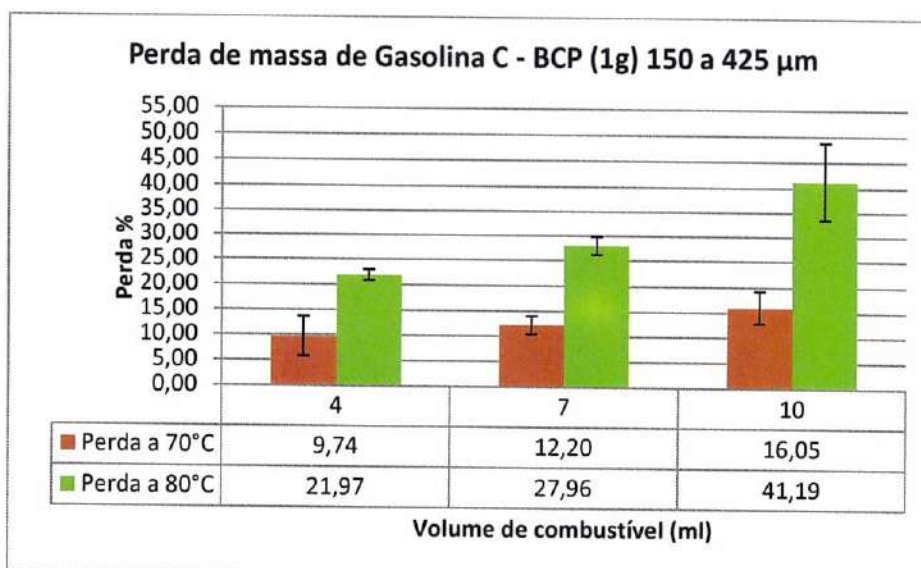


Figura 21 - Gráfico dos Ensaio de Bancada nas condições I A, I B e I C com as amostras de BCP. Fonte: Elaborado pelo autor

II	BCP		COMBUSTÍVEL (Gasolina C)	°C	BCP + GASOLINA					
					Mi	Mf	Dif	Médi a	Desvio Padrão	%
SEQ	(μ m)	(g)	(ml)		(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	
II A1	425 a 840	1	4	70	3,9	2,20	1,70	1,83	0,13	47,01
						1,95	1,95			
						2,05	1,85			
II A2			4	80	3,9	2,05	1,85	1,71	0,24	43,85
						2,05	1,85			
						2,47	1,43			
II B1			7	70	6,2	3,90	2,30	2,38	0,07	38,33
						3,76	2,44			
						3,81	2,39			
II B2			7	80	6,2	3,28	2,92	3,00	0,07	48,33
						3,19	3,01			
						3,14	3,06			
II C1	425 a 840	1	10	70	8,7	5,09	3,61	3,69	0,18	42,45
						4,80	3,90			
						5,13	3,57			
II C2			10	80	8,7	3,57	5,13	5,31	0,65	61,00
						3,94	4,76			
						2,67	6,03			

Tabela 5 - Dados experimentais dos Ensaio de Bancada para os experimentos II A, II B e II C com as amostras de BCP. Fonte: Elaborado pelo autor

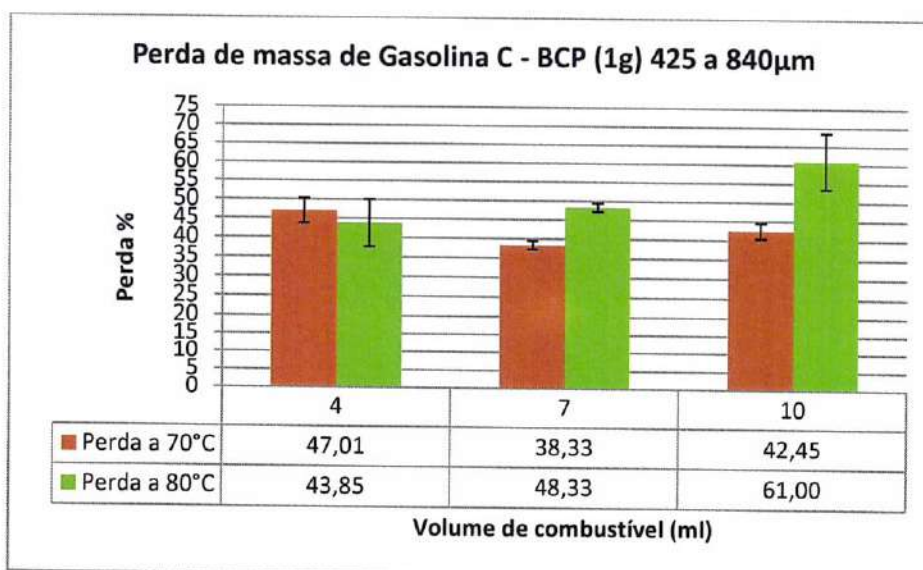


Figura 22 - Gráfico dos Ensaios de Bancada nas condições II A, II B e II C com as amostras de BCP. Fonte: Elaborado pelo autor

III	BCP		COMBUSTIVEL (Gasolina C)		°C	BCP + GASOLINA								
						Mi	Mf	Dif	Média	Desvio Padrão	%			
SEQ	(µm)	(g)	(ml)		(g)	(g)	(g)	(g)	(g)					
III A1	150 a 425	2	4	70	5, 9	4,35	1,55	1,70	0,25	28,75				
						4,35	1,55							
						3,91	1,99							
III A2								4,32	1,58	1,63	0,10	27,57		
								4,34	1,56					
								4,16	1,74					
III B1					7	70	7, 2	5,54	1,66	1,28	0,33	17,59		
													6,08	1,12
													6,13	1,07
III B2						80		5,31	1,89	1,48	0,42	20,50		
									5,72				1,48	
									6,14				1,06	
III C1			10	70	9, 4	7,04	2,36	2,26	0,17	24,02				
											7,04	2,36		
											7,34	2,06		
III C2				80		6,34	3,06	3,58	0,65	38,12				
							6,04				3,36			
							5,07				4,33			

Tabela 6 - Dados experimentais dos Ensaios de Bancada para os experimentos III A, III B e III C com as amostras de BCP. Fonte: Elaborado pelo autor

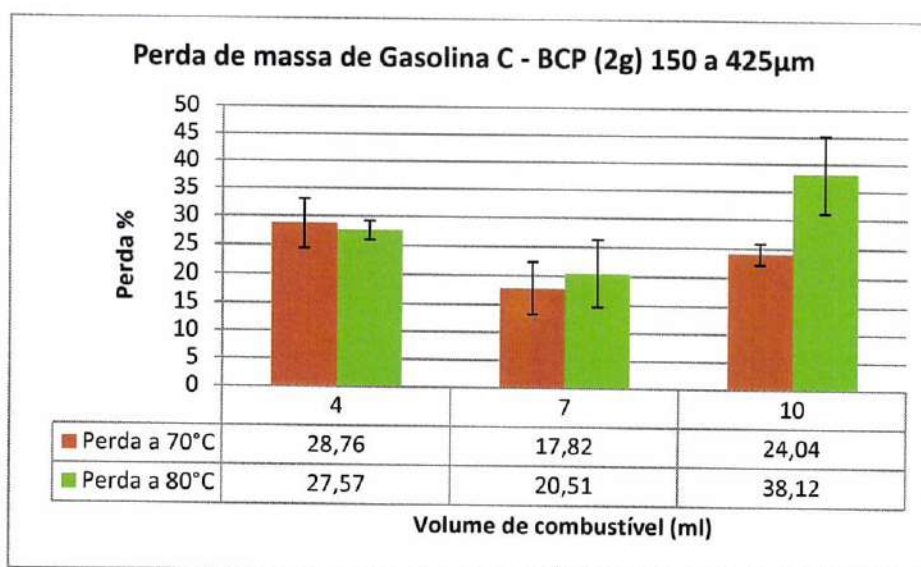


Figura 23 - Gráfico dos Ensaio de Bancada nas condições III A, III B e III C com as amostras de BCP. Fonte: Elaborado pelo autor

IV	BCP		COMBUSTÍVEL (Gasolina C)	°C	BCP + GASOLINA					
					Mi	Mf	Dif	Média	Desvio Padrão	%
SEQ	(μ m)	(g)	(ml)		(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	
IV A1	425 a 840	2	4	70	5,9	3,52	2,38	2,30	0,14	38,98
						3,76	2,14			
						3,52	2,38			
IV A2				80	5,9	3,05	2,85	2,71	0,24	45,93
						3,05	2,85			
						3,47	2,43			
IV B1			7	70	7,2	4,95	3,25	3,22	0,15	30,83
						5,14	3,06			
						4,85	3,35			
IV B2				80	7,2	4,28	3,92	4,00	0,07	41,62
						4,19	4,01			
						4,14	4,06			
IV C1			10	70	9,4	6,47	2,93	2,87	0,11	30,50
						6,47	2,93			
						6,66	2,74			
IV C2				80	9,4	4,57	4,83	5,01	0,65	53,26
						4,94	4,46			
						3,67	5,73			

Tabela 7 - Dados experimentais dos Ensaio de Bancada para os experimentos IV A, IV B e IV C com as amostras de BCP. Fonte: Elaborado pelo autor

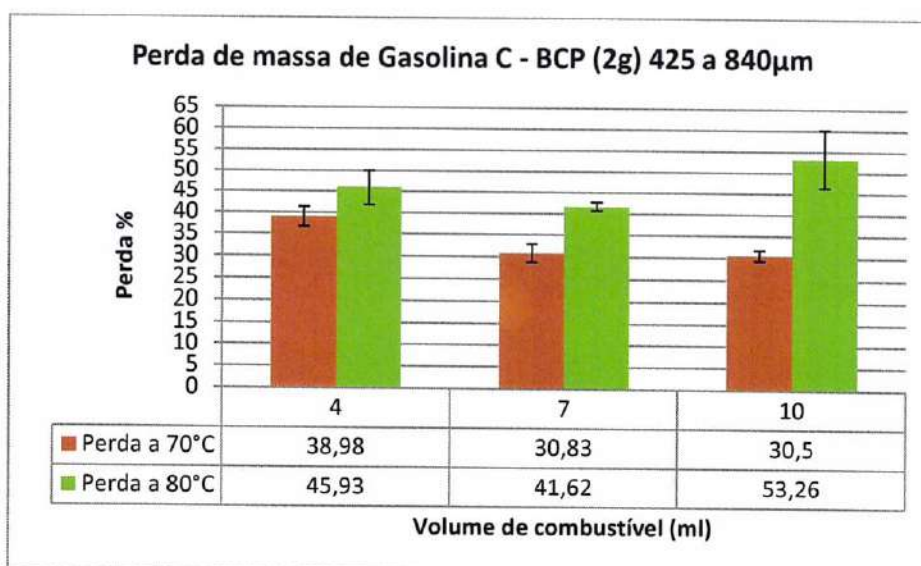


Figura 24 - Gráfico dos Ensaios de Bancada nas condições IV A, IV B e IV C com as amostras de BCP. Fonte: Elaborado pelo autor

V	BCP		COMBUSTÍVEL (Etanol)		°C	BCP + ETANOL					
						Mi	Dif	Dif	Média	Desvio Padrão	%
	SEQ	(µm)	(g)	(ml)		(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	
V 1	150 a 425		1	10	80	40,63	39,98	0,65	0,73	0,23	1,79
							39,64	0,99			
							40,09	0,54			
V 2	425 a 840						39,78	0,85	0,90	0,31	2,22
							40,01	0,62			
							39,39	1,24			

Tabela 8 - Dados experimentais dos Ensaios de Bancada para os experimentos V 1, V 2 com as amostras de BCP. Fonte: Elaborado pelo autor

Nas Tabelas (Tabelas 2 a 3) nos experimentos somente com gasolina C e etanol sem a presença das amostras de BCP observa-se um baixo percentual de perda de massa dos combustíveis nas temperaturas e tempo estudo. Nas Tabelas acima (Tabelas 4 a 8) com as amostras de BCP observa-se um significativo aumento da velocidade de reação com o aumento da temperatura para todas as condições estudadas.

Foi observada ainda uma diferença entre as duas faixas granulométricas estudadas para a massa de BCP de 1g. As amostras de BCP maiores (425-840 μ m) por apresentar uma maior fluidez da gasolina entre as partículas apresentou neste

estudo uma maior variação de percentual da massa (mesmo, apriori, com área superficial menor do que as 150-425 μm). Possivelmente, uma adequação das condições de contorno (modificação na forma de injeção do combustível) para maior fluidez da gasolina equalizaria estes dados experimentais.

A mesma consideração, também, pode ser feita no estudo comparativo entre as duas faixas granulométricas com 2 g de BCP, ou seja, a maior fluidez do combustível entre as partículas maior dimensão facilitou o contato e reatividade para estas condições.

Outra observação importante refere-se às temperaturas, onde se constatou que a maior massa térmica dos experimentos com 2g de BCP (fixado o tempo de 60 segundos) ocorreu uma diminuição da cinética de craqueamento do combustível em comparação entre as partículas de mesmo tamanho.

A Figura 25 mostra os experimentos para a gasolina C a 70°C e 80°C. Observa-se uma elevação na quebra das moléculas com aumento da temperatura e com aumento do volume de gasolina C.

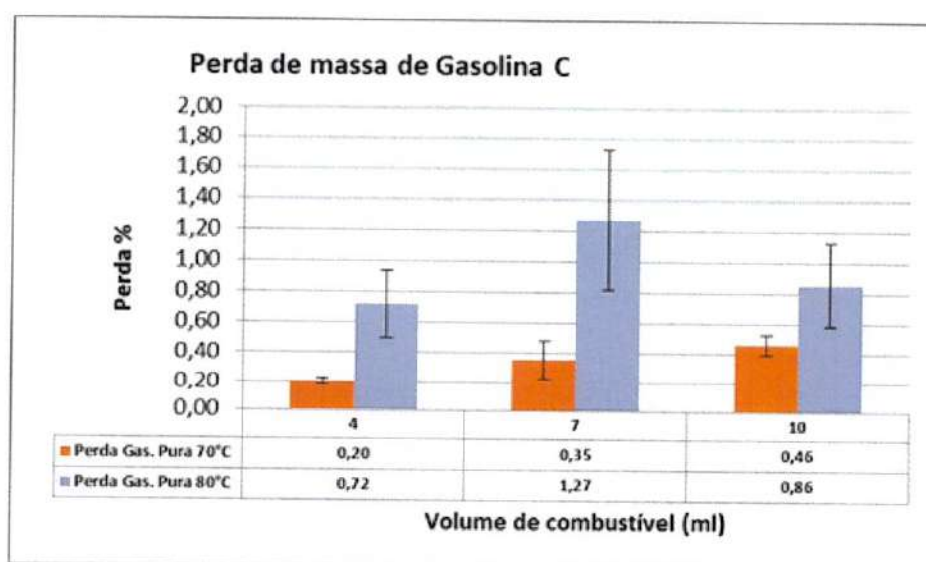


Figura 25 - Gráfico dos Ensaio de Bancada da gasolina C sem as amostras de BCP. Fonte: Elaborado pelo autor

A Figura 26 mostra os experimentos para a gasolina C e com as amostras de BCP de 150-425 μm nas condições estudadas.

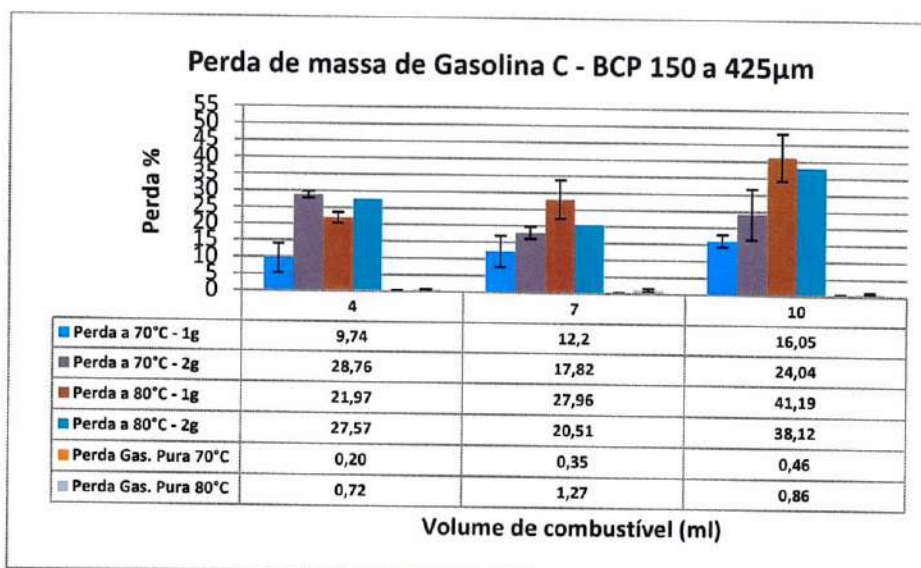


Figura 26 - Gráfico dos Ensaio de Bancada da gasolina C com as amostras de BCP de 150-425 μ m.Fonte: Elaborado pelo autor

Observa-se uma significativa perda de massa (quebra das moléculas) com aumento da temperatura e também com aumento do volume de gasolina C, exceto com as amostras contendo 2 g de BCP que houve uma inversão para algumas condições, como foi discutido acima. O craqueamento foi superior a cerca de 20 vezes se comparado com a gasolina sem o BCP.

A Figura 27 mostra os experimentos para a gasolina C e com as amostras de BCP de 425-840 μ m nas condições estudadas.

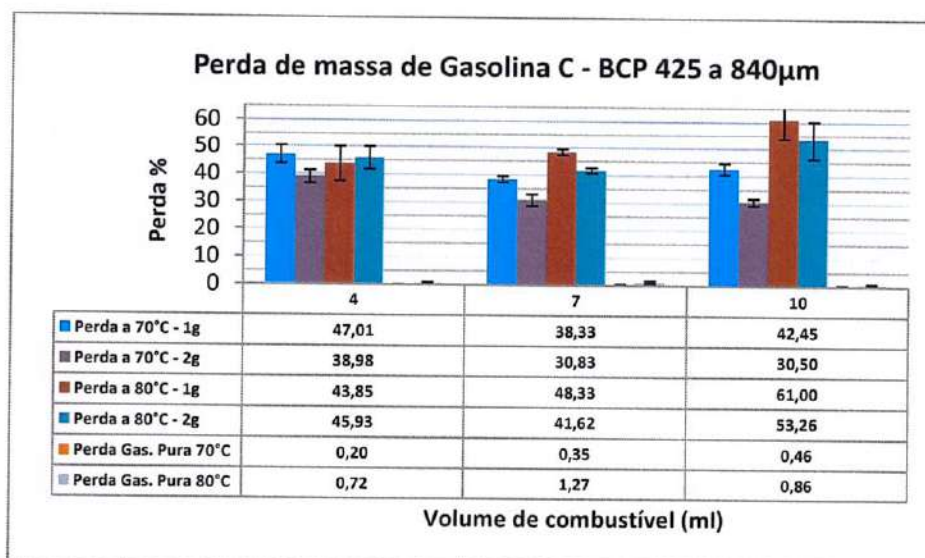


Figura 27 - Gráfico dos Ensaio de Bancada da gasolina C com as amostras de BCP de 425-840 μ m. Fonte: Elaborado pelo autor

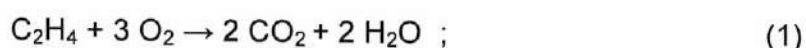
Houve nestas condições representadas na Figura 27 uma maior perda de massa (quebra das moléculas) se comparadas com as amostras de BCP de 150-425 μm de BCP. O aumento da temperatura e o aumento do volume de gasolina acarretou uma incremento na quebra das moléculas, exceto também com as amostras contendo 2 g de BCP que houve uma inversão para algumas condições. O craqueamento em média foi superior a cerca de 40 vezes se comparado com a gasolina sem o BCP. A comparação dos resultados da gasolina pura (Figura 24) com os resultados experimentais mostrados nas Figuras 26 e 27 demonstram estas modificações significativas no processo de quebra das moléculas da gasolina submetida às mesmas condições de contorno experimentais.

Os experimentos realizados com o etanol apresentaram uma baixa perda de massa se comparados aos resultados obtidos com a gasolina nas mesmas condições. No entanto, dada à elevada reatividade observada nos tubos de ensaios se aventa a possibilidade de ocorrência da desidratação do etanol como apresentado na literatura (TSUCHIDA, Takashi et al., 2008). Os álcoois sofrem desidratação que levam a formação de alcenos ou éteres na presença da hidroxiapatita conforme suas condições de contorno do experimento. A Figura 28 mostra a alta reatividade observada nos ensaios com etanol.

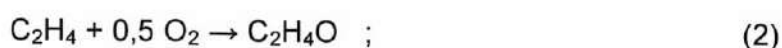


Figura 28 - Ensaios de Bancada com etanol com as amostras de BCP de 425-840 μm de BCP. À direita tubo de ensaio com etanol e a esquerda BCP/etanol na mesma temperatura Fonte: Elaborado pelo autor

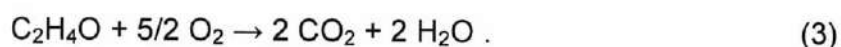
Os alcenos raramente ocorrem na natureza, sendo um dos alcenos mais importante o etileno. O etileno ou eteno é um gás, nas condições ambientais, praticamente insolúvel em água, mas bastante solúvel, como o benzeno e o éter. Industrialmente, ele é obtido pela quebra de alcanos de cadeias longas e é o mais importante dos compostos orgânicos na indústria química (TSUCHIDA et al., 2008). A queima completa do Etileno (combustão total) gera a seguinte reação:



A reação de combustão incompleta gera o Óxido de Etileno :



O Óxido de Etileno pode reagir em uma queima indireta através do Óxido de Etileno alcançando a combustão completa:



4.3 Análises dos Gases por CG/MS

Os resultados a seguir apresentam os dados obtidos na análise de CG-MS (Cromatografia Gasosa acoplada Espectrômetro de Massa) do gás adsorvido por uma sonda, gás este que foi obtido pela reação da gasolina e BCP (nas condições equivalentes aos propostos nos ensaios de bancada). Estes experimentos foram feitos em triplicatas para as amostras de BCP de 425 a 840 μm com 1g e 2g. Na Figura 29, pode-se observar pela análise da área abaixo das curvas uma redução significativa de compostos pesados de cadeia longa nas amostras craqueadas com as amostras de BCP (região colorida do gráfico) em comparação à gasolina C sem amostras de BCP nas mesmas condições. Foi também constatada a presença de compostos benzênicos (aromáticos de cadeia longa) na fração intermediária da gasolina (estes compostos possuem grande relevância para a saúde pública em virtude de serem compostos altamente leucopênicos e carcinogênicos), portanto, a redução deste composto é um importante achado experimental, caso não ocorra sua queima completa nos motores. As análises desenvolvidas a partir dos dados

experimentais com as amostras de BCP evidenciam que os vários compostos (ou frações) pesados da gasolina C (comercial) foram possivelmente craqueadas em butano e outros derivados leves (veja Figura 29). A importância ambiental desta redução da ordem de 110% dos compostos de cadeia longa (dados do programa Quantikov) deve-se ao fato de que houve uma quebra ou transformação em butanos, etanos e metanos, compostos mais voláteis e que favorecem uma queima completa nos motores de combustão interna.

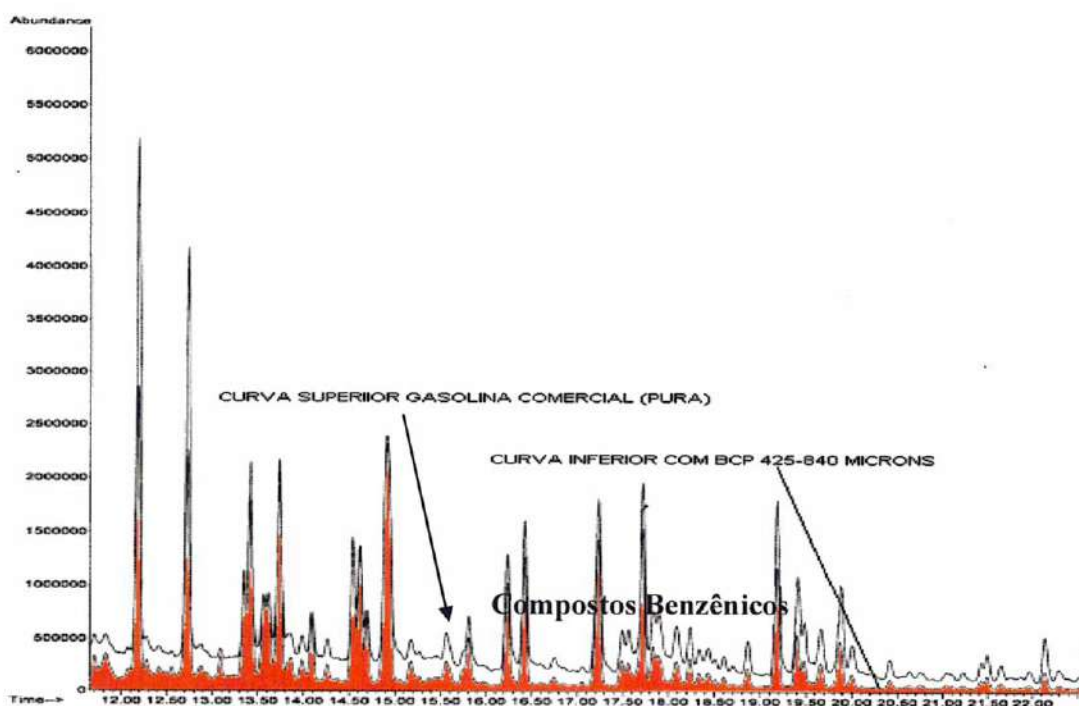


Figura 29 - CG-MS da fração intermediária da gasolina e dos compostos craqueamentos com amostras de BCP. Curva inferior com BCP 425-840 μm e a curva superior gasolina C (controle) Fonte: Elaborado pelo autor

Na Figura 30 é mostrado espectros típico da cromatografia dos mesmos experimentos anterior (Figura 29) com perfil característico da gasolina craqueada (BCP 425-840 μm) e da gasolina comercial (como controle) em gráficos diferentes e posicionado na vertical para facilitar a leitura. Neste caso houve uma elevação de cerca 150% dos compostos de cadeia curtas quando comparado com a gasolina C, determinada pela proporção de área entre as duas curvas (Quantikov).

Pode-se após analisar toda a extensão do espectro cromatográfico identificar a presença de compostos idênticos tanto para a gasolina quanto a gasolina com BCP. No entanto, constata-se pelo cálculo da área abaixo da curva que a

quantidade ou proporções relativas dos compostos mais leves (cadeias curtas) é significativamente maior para o experimento com as amostras de BCP, o que comprova os dados cinéticos anteriores em bancada da taxa de produção dos gases da gasolina. O contrário foi observado para compostos de cadeia longa que apresentam maior quantidade para a gasolina pura do que para a gasolina gaseificada com as amostras de BCP.

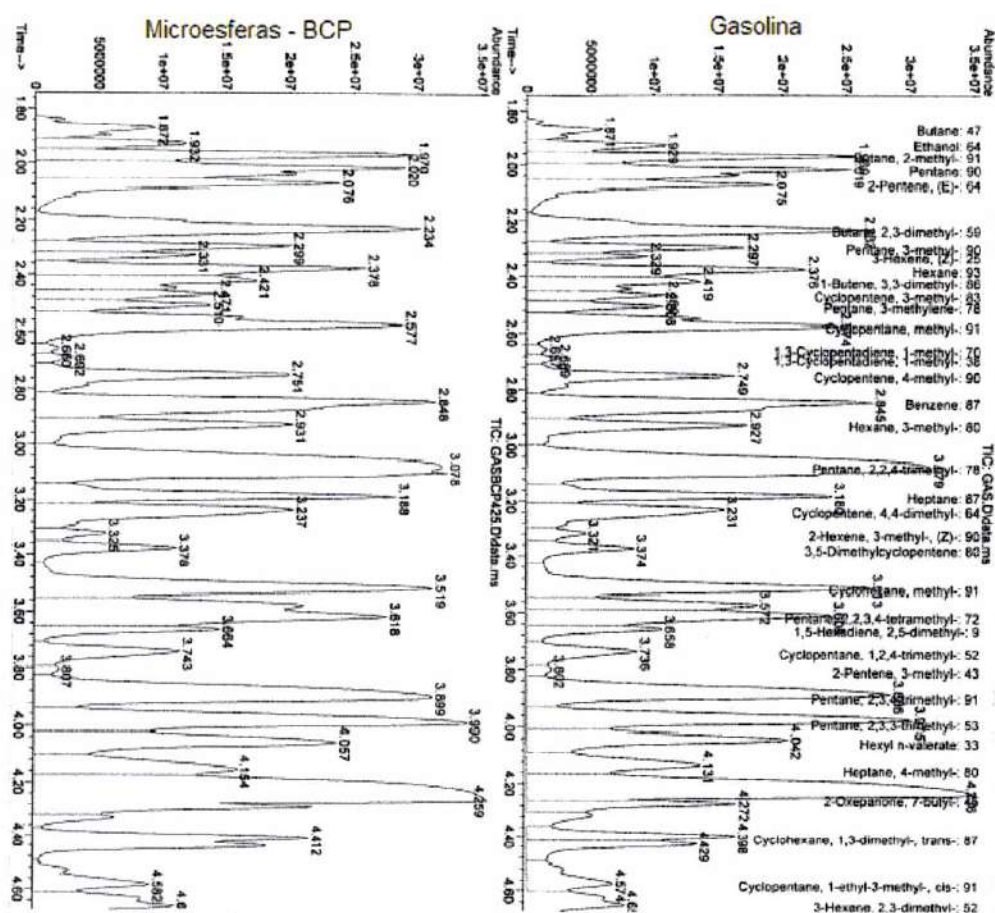
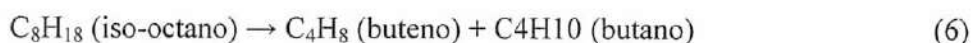
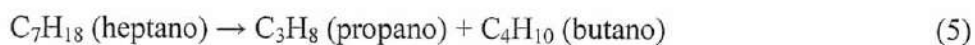


Figura 30 - CG-MS da fração leve da gasolina e dos compostos craqueados com amostras de BCP. Curva a direita com gasolina (controle) e curva a esquerda com amostras de BCP 425-840 μm Fonte: Elaborado pelo autor

A análise semi-quantitativa realizada através da deconvolução dos picos e comparação das áreas abaixo da curva indicam um significativo incremento na quantidade de butanos e outros derivados leves da ordem de 40 a 60% para os experimentos com amostras de BCP, o que reforçam os dados obtidos nos experimentos de bancada sobre a quebra das moléculas da gasolina. As frações de cadeia curta apresentaram uma quantidade em massa superior a 50%, em média,

para os experimentos de cromatografia gasosa com amostras de BCP. Fato inverso foi medido também, com o uso de ferramenta computacional (programa Quantikov), para os compostos de cadeia longos que apresentaram maior proporção destes para a gasolina pura (da ordem de 50% maior do que a gasolina com o BCP). O processo de quebra das moléculas deverá ser modelado (quimicamente) pelo grupo de pesquisa, à posteriori, utilizando-se destes mesmos dados experimentais. Assim, o processo de craqueamento da gasolina consiste da transformações ou aumento das frações leves (cadeias curtas) pelo processo de quebra de cadeias longas em mais curtas mais voláteis. Um exemplo destes possíveis mecanismos de quebra das moléculas da gasolina são apresentado a seguir:



Os resultados dos estudos de bancada e a análise por cromatografia confirmam a quebra de moléculas maiores em menores. Esta transformação se dá possivelmente pelo método catalítico envolvendo as amostras de BCP que promovem uma ruptura heterolítica (assimétrica) de ligações que cedem pares de íons de cargas opostas, geralmente um cátions de carbono e ânions de hidreto bastante instável que se recombina em compostos leves presentes nos hidrocarbonetos de cadeia curta.

Este trabalho buscou contribuir para um dos grandes desafios do início deste século, a obtenção de fontes mais limpa e eficazes de energia. A dificuldade encontrada na revisão bibliográfica foi o aprofundamento nas questões que envolvem a utilização de novas classes de materiais catalíticos, como uma alternativa no futuro produtos zeolíticos no craqueamento de hidrocarbonetos indica que o tema em estudo tem aspecto inovador e é de grande relevância. Portanto, a proposta de avaliação do potencial catalítico do Fosfato de Cálcio Bifásico – BCP (hidroxiapatita e β -TCP) para craqueamento da gasolina e o desenvolvimento de tecnologia para seu uso em motores Otto, gera a expectativa para uma solução que apresente menor emissão de poluentes (devido a queima completa dos combustíveis), como resultado maior eficiência da combustão ou maior desempenho

dos motores, e consequentemente redução das emissões (redução de CO) gerando menor impacto ambiental.

Neste trabalho buscou-se contribuir para um dos grandes desafios do início deste século, a obtenção de fontes mais limpa e eficazes de energia. A dificuldade encontrada foi encontrar na literatura questões (dados experimentais equivalentes) para o aprofundamento dos estudos envolvem a utilização de novas classes de materiais catalíticos, como uma alternativa aos produtos zeolíticos no craqueamento de hidrocarbonetos. O tema em estudo tem aspecto inovador e é de grande relevância ambiental. Portanto, a proposta de avaliação do potencial catalítico do Fosfato de Cálcio Bifásico – BCP (hidroxiapatita e β -TCP) para craqueamento da gasolina e o desenvolvimento de tecnologia para seu uso em motores Otto, gera a expectativa para uma solução que apresente menor emissão de poluentes (devido à queima completa dos combustíveis), como resultado maior eficiência da combustão ou maior desempenho dos motores, e consequentemente redução das emissões (redução de CO) gerando menor impacto ambiental.

5 CONCLUSÃO E TRABALHOS FUTUROS

Esse trabalho tem como foco a avaliação do potencial catalítico do fosfato de cálcio (BCP) para craqueamento dos combustíveis líquidos comerciais, utilizados nos motores de ciclo Otto, por meio da quantificação e análise dos produtos provenientes da quebra das moléculas. Desta forma os objetivos principais são: a identificação dos parâmetros (massa e propriedades físico-químicas do fosfato de cálcio na forma de amostras de BCP e/ou proporções de combustíveis na reação) que otimizam o funcionamento do catalisador, ou seja, as condições que melhores resultados apresentam quanto à eficiência da queima dos combustíveis líquidos e consequentemente geram maior redução da emissão de poluentes; o estudo da influência da temperatura no potencial catalítico do fosfato de cálcio (BCP) e análise qualitativa e quantitativa dos compostos gerados após o craqueamento.

Foram utilizados no experimento combustíveis líquidos comerciais na condição em que são distribuídos nos postos de abastecimento em todo o país. Os experimentos foram executados com a gasolina tipo C por ser o combustível mais consumido, e consequentemente, o que mais contribui para a poluição atmosférica.

Em uma primeira abordagem foram elaborados estudos exploratórios com o uso de derivados de petróleo e álcool que indicaram a viabilidade técnica da ocorrência de craqueamento, ou seja, quebra das moléculas do combustível (gasolina e etanol) em contato direto com a substância catalítica (BCP).

Nessa fase inicial da pesquisa, foi realizada a verificação da velocidade de reação da gasolina quando em contato com o BCP em temperaturas controladas. Neste mesmo experimento, um tubo de ensaio contendo 4 ml de gasolina com um balão inflável preso em sua extremidade foi imerso em um Becker com água aquecida a temperatura de $80 \pm 2^\circ\text{C}$, temperatura que consiste em parâmetro operacional médio de um motor endotérmico. Após o período de tempo de 2 minutos, observou-se formação de volume inexpressivo de gases que foi insuficiente para se inflar o balão. Ele foi repetido com a mesma quantidade de combustível utilizada no experimento anterior (4ml) em um tubo com BCP (1g). No mesmo período do experimento anterior (2 minutos), foi observada a imediata formação de gases que, por sua vez, inflaram o balão; o que demonstrou a reatividade do combustível ao BCP.

No capítulo 4, são apresentados os resultados das análises quantitativas e qualitativas e por meio do estudo dos dados obtidos conclui-se que a utilização do BCP como agente catalítico no craqueamento da gasolina tipo C é eficiente, salienta-se que por meio da análise cromatográfica efetuada percebe-se que o comprimento médio das cadeias de hidrocarbonetos foi reduzido em aproximadamente 50 %. Percebe-se, também, uma redução significativa na formação de compostos benzênicos que são altamente carcinogênicos (vide Figura 29).

O aspecto dimensional e superficial das amostras dos cristais de BCP se mostrou relevante na obtenção dos resultados, as amostras com dimensões entre 425 a 840 μm apresentaram um maior rendimento no processo de quebra das moléculas da gasolina.

Os experimentos foram realizados em temperaturas similares às variações que ocorrem nos motores endotérmicos e se percebe claramente que a elevação da temperatura aumenta a eficiência da transformação. Percebe-se, também, que a transformação dos compostos de cadeias longas da gasolina em compostos de cadeia curta leva ao aumento da entalpia e que a desidratação do etanol melhora seu rendimento na queima completa do combustível.

O êxito desta pesquisa traz benefícios ambientais aliados a vantagens econômicas, uma vez que minimiza a emissão de poluentes; promove melhor rendimento e menor consumo de combustível. A contribuição tecnológica dessa pesquisa é relevante, pois abre uma perspectiva ímpar para a solução do impacto ambiental que envolve o uso de combustíveis fósseis, mantendo-se inalterada a fonte de energia e a concepção técnica dos motores utilizados pela frota mundial.

A continuidade desse trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de produto ou dispositivo a ser instalado no sistema de alimentação de combustíveis dos motores de ciclo Otto para tornar mais eficiente a queima do combustível de modo tal a se obter a redução de emissões como monóxido de carbono (CO) e hidrocarbonetos (HC) resultantes da queima incompleta de combustíveis líquidos.

São etapas importante que devem ser realizadas em trabalho futuro:

- o análise econômica e ambiental do processo de combustão do combustível craqueado diretamente nos motores com as amostras de BCP por meio de analisadores de gases (CO, CO₂, HC dentre outros);

- tabulação dos parâmetros ótimos do processo (temperatura, razão BCP/combustível, fluxo de gás) é também parte fundamental do trabalho a ser realizado;
- avaliação dos efeitos de outras faixas de distribuição de tamanhos de partículas, percentual de fases, área superficial sobre a taxa de saturação do BCP em condições reais de aplicação; e análise; e
- desenvolvimento de um catalisador à base de fosfatos de cálcio (amostras de BCP) para craqueamento de produtos petrolíferos sobre o processo de craqueamento convencional que atualmente é utilizado com zeólitas.

Essa pesquisa de maneira inovadora, conforme demonstrado ao longo do texto, apresenta o desenvolvimento de nova tecnologia que consiste em um processo de craqueamento catalítico por meio da utilização de BCP em tempo real que, por sua vez, permite o aumento da eficiência térmica dos motores de ciclo Otto com redução do comprimento da cadeia de hidrocarbonetos e que conseqüentemente implica na diminuição da emissão de poluentes.

REFERÊNCIAS

- ABSI-HALABI, M. et al. **Catalysis in Petroleum Refining and Petrochemical Industries**. Amsterdam: Elsevier, 1996.
- ARAUJO, T. S.; SANTOS FILHO, J. B. **Hidroxiapatita pura e dopada com Cr³⁺: produção, propriedades e aplicação em biosensores**. Aracaju, 2008. Disponível em: <http://books.google.com/books?id=-Seg-hhEI_YC&printsec=frontcover&hl=pt-BR#v=onepage&q&f=false>. Acesso em: 19 de maio 2011.
- CARVALHO, Joaquim Francisco. **O declínio da era do petróleo e a transição da matriz energética brasileira para um modelo sustentável**. 2009. Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo Programa de Pós-Graduação em Energia, São Paulo.
- DINIZ, M. B.; ARRAES, R. A.; FRANÇA, J. M. Medida de eficiência ambiental da indústria automobilística brasileira: uma aplicação usando DEA. In: ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO, 22, 2002, Curitiba. **XXII Encontro Nacional de Engenharia de Produção**. Curitiba: ENEGEP, 2002.
- DORNELLAS, Júlio César. **Dez anos do SIPOL**. São Paulo: CETESB, 2008. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/tecnologia-ambiental/tecnologia-ambiental/35-dez-anos-do-sipol>>. Acesso em: 20 de abril de 2011.
- DUPIN Eduardo Eustáquio V. et al. **Gasolina**. Belo Horizonte: UFMG 2004. Disponível em: <<http://www.demec.ufmg.br/disciplinas/ema003/liquidos/gasolina/gasolina.htm>>. Acesso em: 4 de maio de 2011.
- FARIAS, R. F. **Introdução à química do petróleo**. Rio de Janeiro: Ciência Moderna, 2008.
- GIACOSA, D. **Motores endotermicos**. 3. ed. Madrid: Dossat, 1980.
- MACHADO, P. R. M. **Emissões de poluentes e gases de efeito estufa por veículos automotores e motores de combustão**. Panambi: Universidade Federal de Santa Maria, 2010.
- MARTIN, M. P. et al. Catalytic cracking in riser reactions: core-annulus and elbow effects. **Chemical Engineering Science**, v. 47, n. 9-11, p. 2319-2324, 1992.
- MARTINS, Jorge. **Motores de combustão interna**. 2. ed. Porto: Publindústria, 2006.
- MARTINS, M. E. S. et al. Anéis de pistão nitretados para motores de combustão interna. In: CONGRESSO E EXPOSIÇÃO INTERNACIONAIS DE TECNOLOGIA DA MOBILIDADE, 10, 2001, São Paulo. **10 Congresso e Exposição Internacionais de Tecnologia da Mobilidade**. São Paulo: SAE Brasil, 2001.

MOREIRA, F. S.; SEID, P. R.; GUIMARÃES, M. J. O. C. O papel da inovação tecnológica na integração refino petroquímica no Brasil. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO DE PETRÓLEO E GÁS, 4, 2007, Campinas. **Anais do 4º PDPETRO**. Campinas: ABPG, 2007.

ROCHA, Gionei da. **Princípio de funcionamento do motor a combustão interna Ciclo Otto**. Infomotor, 2009. Disponível em: <<http://www.infomotor.com.br/site/2009/03/principio-de-funcionamento-do-motor-a-combustao-interna-ciclo-otto/>>. Acesso em: 23 ago 2011.

SANTOS, Luis Alberto. **Desenvolvimento de cimento de fosfato de cálcio reforçado por fibras pra uso na área médico-odontológica**. 2002. Tese (Doutorado) – Universidade de Campinas, Campinas.

SEU CARRO a álcool e a gasolina. **Revista Vida Bosch**, 03 mar. 2002. Disponível em: <http://www.bosch.com.br/br/mundobosch/revista/topico_mar03_02.htm>. Acesso em: 19 de maio de 2011.

SILVA, S.N. **Avaliação in vitro e in vivo de um fosfato de cálcio bifásico e seu uso para aplicação em recobrimentos sobre substratos de Aço Inox (AISI 316L) e da liga Ti6Al4V**. 2003. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Belo Horizonte.

SPEIHT, J.G. **Petroleum chemistry and refining**. New York: Marcel Dekker, 2001. TSUCHIDA, Takashi et al. Synthesis of biogasoline from ethanol over hydroxyapatite catalyst. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 47, n. 5, p. 1443-1452, 2008.

APENDICE

As limitações de tempo e principalmente de recursos não permitiram a ampliação do escopo deste trabalho de pesquisa e sua derivação para a aplicação prática de seus resultados e avaliação experimental diretamente em motores endotérmicos de ciclo Otto. Considerando a possibilidade de tornar viável esta experimentação os pesquisadores envolvidos com o desenvolvimento deste trabalho conceberam um modelo de adaptador a ser instalado no sistema de alimentação de um motor para craqueamento da gasolina conforme mostra a Figura abaixo.



Figura 1 - Catalisadores concebidos para serem instalados diretamente no motor de ciclo Otto. Fonte: Imagens do autor

A Figura 1 mostra dois modelos experimentais para montagem do catalisador diretamente no motor de combustão interna para realização dos ensaios de emissão nos motores Otto. A experimentação com o uso de catalisadores aplicados diretamente nos motores deverá ser conduzida posteriormente complementando os resultados aqui expostos.

A possibilidade de realizar experimentos em um motor instrumentalizado oferecerá a oportunidade aprofundar a avaliação do potencial catalítico do BCP para o etanol comercial, simulando condição semelhante a que ocorre nos chamados motores “flex”.