



# ATIVIDADE CATALÍTICA DE OXIDAÇÃO DO MATERIAL PARTICULADO DE DIESEL ADITIVADO COM FERROCENO<sup>1</sup>

Gabriel Cardoso<sup>2</sup>  
 Sílvia M. Tamborim<sup>3</sup>  
 Gracélie A. S. Schulz<sup>4</sup>  
 Renato Cataluña<sup>5</sup>

## Resumo

O presente trabalho avalia a atividade catalítica de nanopartículas de ferro formadas durante a combustão do diesel aditivado com ferroceno em diferentes temperaturas, utilizando combustíveis com diferentes teores de enxofre. Na amostragem foi utilizado um motor/gerador diesel Toyama 4kVA com injeção mecânica operando em 3600 rpm e 2,8 kW de potência. O sistema de amostragem consiste de um filtro de fibra de vidro para retenção do material particulado (MP) em um suporte de aço inox utilizando um forno com controle eletrônico de temperatura para ajuste da temperatura de amostragem. A atividade catalítica de oxidação do MP gerado foi analisada em fluxo de He + O<sub>2</sub> com detecção do CO<sub>2</sub> produzido em função da temperatura, utilizando um espectrômetro de massas acoplado na saída do reator com uma rampa de aquecimento de 10°C/min. As análises mostraram que na presença das nanopartículas de ferro, a temperatura de início da oxidação do MP foi deslocada para 380°C e na ausência de nanopartículas é de 580°C. Estas nanopartículas no MP diminuem significativamente a temperatura de oxidação, obtendo-se alta atividade de oxidação na temperatura normal de operação dos motores Diesel, tornando viável a utilização deste aditivo na redução das emissões de MP destes motores.

**Palavras-chave:** Nanopartículas de ferro; Oxidação catalítica; Diesel; Material particulado.

## CATALYTIC OXIDATION OF PARTICULATE MATTER USED IRON-DOPED DIESEL

### Abstract

The present study evaluated the catalytic activity of iron nanoparticles formed during combustion of diesel doped with ferrocene in different temperatures using fuel with different sulphur contents. In the sampling was utilized a motor/generator diesel Toyama 4kVA with mechanical injection operating in 3600 rpm and 2.8 kW of power. The sampling system consists of a fiberglass filter for particulate material (PM) retention on a stainless steel support using an oven with electronic temperature control for temperature adjustment of sampling. The catalytic activity for oxidation of the PM generated was analyzed in a flow system of He + O<sub>2</sub> with detection of CO<sub>2</sub> produced as a function of temperature, using a mass spectrometer coupled to the output of the reactor with a heating ramp of 10 °C/min. The analysis showed that the presence of iron nanoparticles, the start temperature oxidation of PM was shifted to 380 ° C and in the absence of nanoparticles is 580 ° C. These nanoparticles in the PM significantly decrease the oxidation temperature, resulting in high oxidation activity at normal operating temperature of diesel engines, making it feasible to use this additive in the reducing PM emissions of these engines.

**Key words:** Iron nanoparticles; Catalytic oxidation; Diesel; Particulate matter.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 66º Congresso Anual da ABM, 18 a 22 de julho de 2011, São Paulo, SP, Brasil.

<sup>2</sup> Instituto de Química (UFRGS)

<sup>3</sup> Departamento de Ciências dos Materiais (UNIPAMPA)

<sup>4</sup> Instituto de Química (UFRGS)

<sup>5</sup> Departamento de Físico-Química (UFRGS)



## 1 INTRODUÇÃO

A composição dos combustíveis utilizados nos motores Diesel exerce uma grande influência nas emissões. Os parâmetros fundamentais no desenvolvimento de motores diesel estão relacionados com o desempenho de máquina, economia e emissões. Recentemente com a utilização de novos sistemas de injeção de combustível controlados eletronicamente e sistemas de tratamento pós-combustão estão sendo obtidos resultados satisfatórios para atender a legislação atual.<sup>(1-6)</sup> Entretanto para atender novas regulamentações futuras, novos desenvolvimentos nos motores, combustíveis e sistemas catalíticos serão necessários.<sup>(6)</sup> Por estas razões, nestes últimos anos grandes investimentos estão sendo aplicados para aperfeiçoar o conjunto motor/combustível/catalisador. Assim, a técnica de retenção do material particulado em filtro seguida de oxidação tem sido utilizada comercialmente para atender as exigências relativas às emissões atuais dos veículos que utilizam motores a diesel em que a matéria orgânica seca destes motores (*soot*) é facilmente oxidada em temperaturas da ordem dos 600°C.<sup>(7-11)</sup> Em operação normal as temperaturas nos gases de exaustão dos motores diesel situam-se próximo a 400°C, com a qual é muito baixa para iniciar a oxidação do *soot*. Deste modo, para redução das emissões de material particulado, a indústria automotiva utiliza como estratégia a retenção do material particulado em baixas temperaturas durante operação normal e utilizando ciclos de regeneração com aumento de temperatura dos gases de exaustão se procede a regeneração dos filtros catalisadores. Para obtenção de altas temperaturas nos gases de exaustão, os motores devem operar próximo da condição estequiométrica onde se observa um aumento das emissões do material particulado e perda de eficiência térmica da máquina.

A regeneração dos filtros sem catalisador é efetuada através da injeção de combustível nos gases de descarga. Esta estratégia conduz a uma reação altamente exotérmica que acaba danificando o elemento filtrante. Uma solução adequada para redução da temperatura de regeneração do elemento filtrante é a utilização de catalisador para auxiliar a oxidação do material particulado. A maior dificuldade encontrada para catalisar a reação de oxidação e reduzir a temperatura de reação é o contato entre o catalisador e as partículas de fuligem. A utilização de catalisadores com sais fundidos aumenta significativamente o contato das partículas com o catalisador reduzindo a temperatura de início do processo de oxidação de 600 para 400 °C. Além disso, o uso de formulações de diesel com biodiesel, alcoóis e bio-éteres contribui para redução nas emissões de material particulado e CO<sub>2</sub> devido à utilização de biomassa na produção de combustíveis.<sup>(12-18)</sup>

Neste trabalho, são apresentados resultados do desenvolvimento de novos materiais e combustíveis para redução das emissões dos motores Diesel, onde o diesel em estudo foi aditivado com ferroceno para avaliar a atividade catalítica de nanopartículas de ferro formadas durante a combustão de combustíveis com diferentes teores de enxofre. A atividade dos sistemas catalíticos foi avaliada em função da qualidade do combustível, na produção do material particulado coletado em diferentes temperaturas em um filtro localizado na descarga do motor.<sup>(19)</sup>

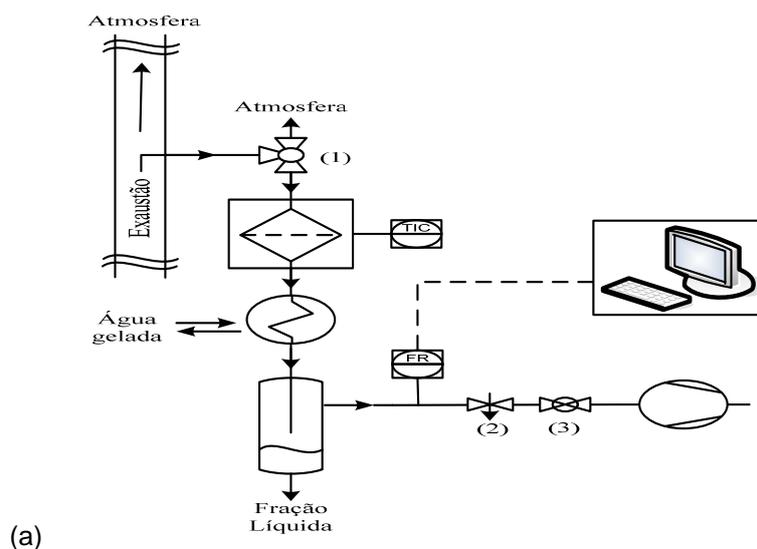
## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

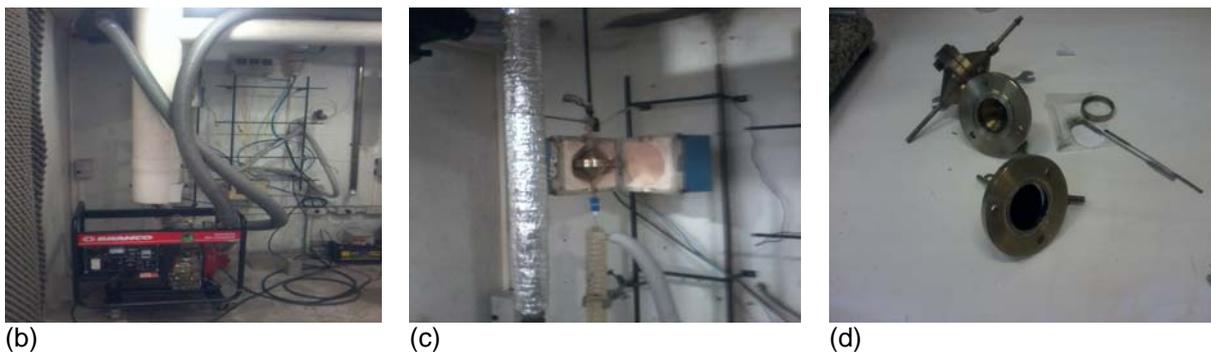
As propriedades físico-químicas dos combustíveis utilizados para a geração do material particulado estão listadas na Tabela 1. A dosagem de ferro no combustível foi realizada utilizando ferroceno (Merck), o qual apresenta grande solubilidade no diesel.

**Tabela 1:** Especificação dos combustíveis utilizados para a geração do material particulado

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

A amostragem do material particulado (MP) e fração condensável contendo hidrocarbonetos não queimados foram realizadas através da passagem de um fluxo dos gases de exaustão utilizando um diferencial de pressão aproximadamente constante (500 mbar) em um suporte de aço inox para o filtro de fibra de vidro com 47 mm de diâmetro. A temperatura do elemento filtrante foi ajustada utilizando um forno com controle eletrônico de temperatura de modo que o material particulado coletado esteja seco com a menor quantidade possível de hidrocarbonetos voláteis. O fluxo dos gases de exaustão através do elemento filtrante foi realizado com auxílio de uma bomba de vácuo e a medida da vazão foi obtida a partir de um indicador/registrador/integrador, com capacidade nominal máxima de 20 L/min. O diferencial de pressão no elemento filtrante foi ajustado com uma válvula agulha (2) situada antes da sucção da bomba de vácuo. Os gases da exaustão após a retenção do MP passam por uma serpentina com água gelada que condensa a fração líquida contendo os hidrocarbonetos não queimados. A Figura 1 apresenta o diagrama do sistema de amostragem utilizado.



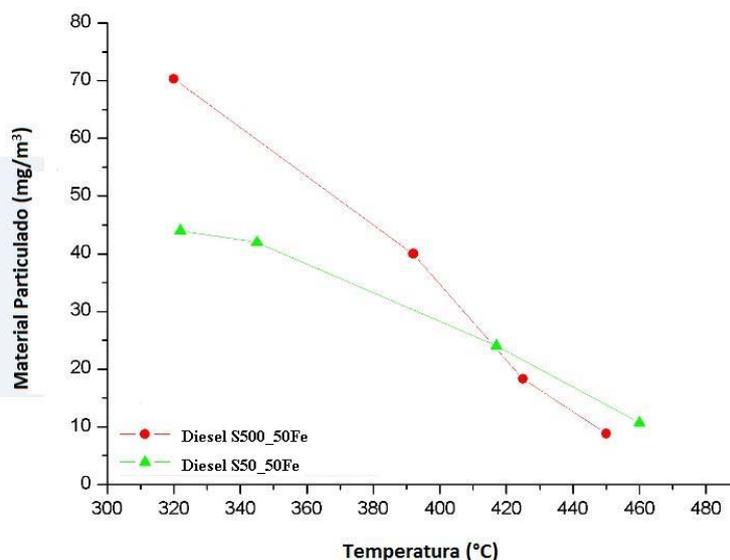


(b) (c) (d)  
**Figura 1** - a) Diagrama esquemático do sistema de amostragem; b) Motor/Gerador; c) Forno elétrico para controle de temperatura do sistema de amostragem; d) Suporte de aço inox do elemento filtrante.

O MP resultante do processo de condensação durante a combustão com diesel aditivado com ferroceno foi analisado através da microscopia eletrônica de transmissão (TEM) utilizando o equipamento JEAL 1200 operando em 80 kV.

### 3 RESULTADOS

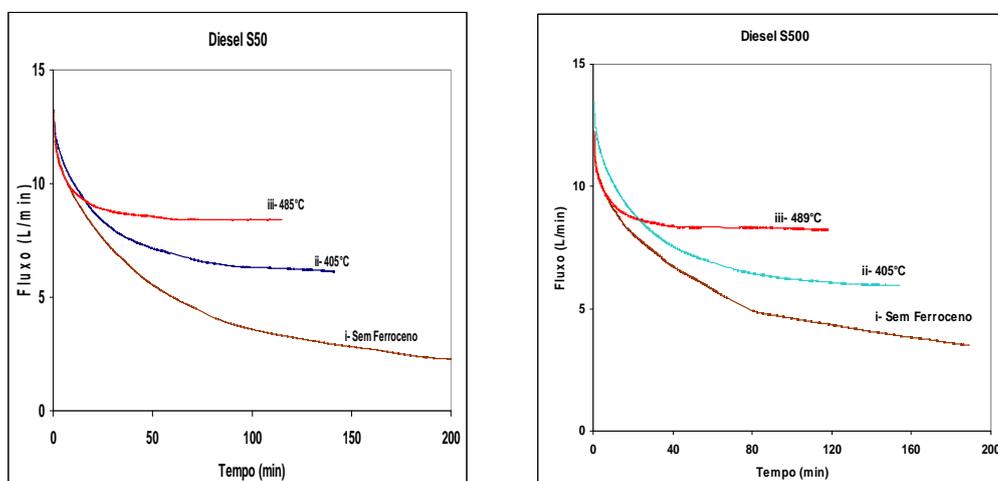
A quantificação do material particulado em função do volume de gás amostrado foi realizada pesando-se o elemento filtrante antes e após o processo de amostragem. A quantidade de material particulado retido varia de acordo com a temperatura do sistema de coleta. Na Figura 2 estão apresentados os resultados da massa de MP retido em função da temperatura de amostragem. Quando é dosado ferro no combustível observa-se uma redução significativa da quantidade de material retido à medida que a temperatura de amostragem aumenta, tanto para o combustível com alto teor de enxofre (S500) como para o de baixo teor (S50). O diesel S50 apresenta menor formação de MP devido, principalmente, as diferenças de propriedades físico-químicas entre estes dois combustíveis como: menor viscosidade, ponto final de ebulição e massa específica. Estas propriedades afetam diretamente o mecanismo de atomização, favorecendo a formação de gotas de menor diâmetro, gerando uma menor quantidade de material particulado.



**Figura 2:** Massa de material particulado retido ( $\text{mg/m}^3$ ) em função da temperatura de amostragem.

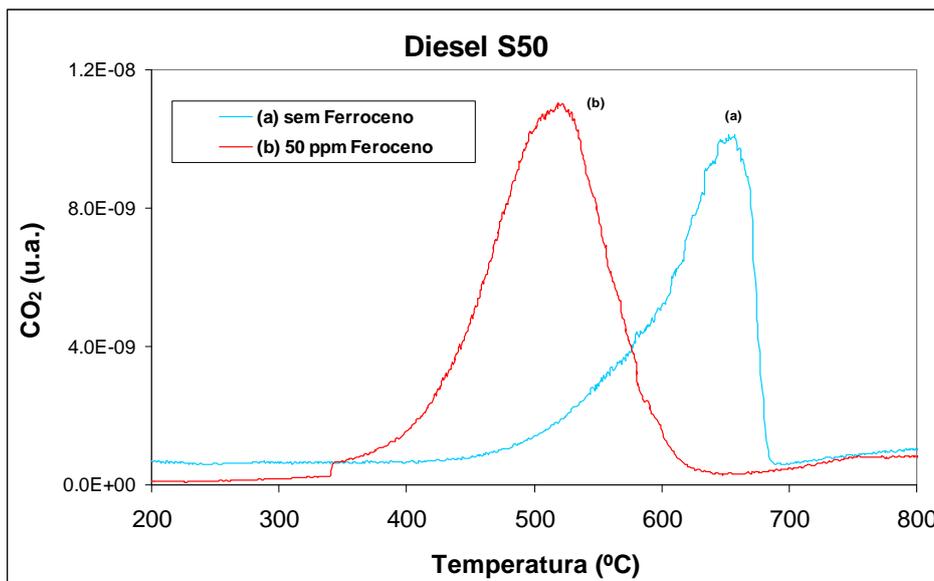
A Figura 3 (a,b) apresenta a vazão do gás de descarga que flui através do elemento filtrante submetido a um diferencial de pressão de 500 mbar. Como podemos observar, à medida que a temperatura de amostragem aumenta a vazão de gás é mantida em um patamar superior, obtendo-se um menor tempo para amostragem de 1.000 L. Estes resultados indicam que a presença de ferro no combustível, aumenta a atividade catalítica de oxidação do MP, reduzindo a restrição do fluxo de gás através do elemento filtrante.

Os resultados de atividade catalítica de oxidação do MP, para o combustível S50, avaliada em ensaios de reação a temperatura programada em um sistema em fluxo com oxigênio como agente oxidante estão apresentados na Figura 4. Como podemos observar o pico máximo de produção de CO<sub>2</sub> para o combustível que contém ferro esta centrado em 485°C enquanto que o combustível sem a presença de ferro o sinal esta centrado em 685°C. Estes resultados indicam um aumento na atividade de oxidação, deslocando o início da reação do MP em 200°C para combustíveis dopados com ferro.

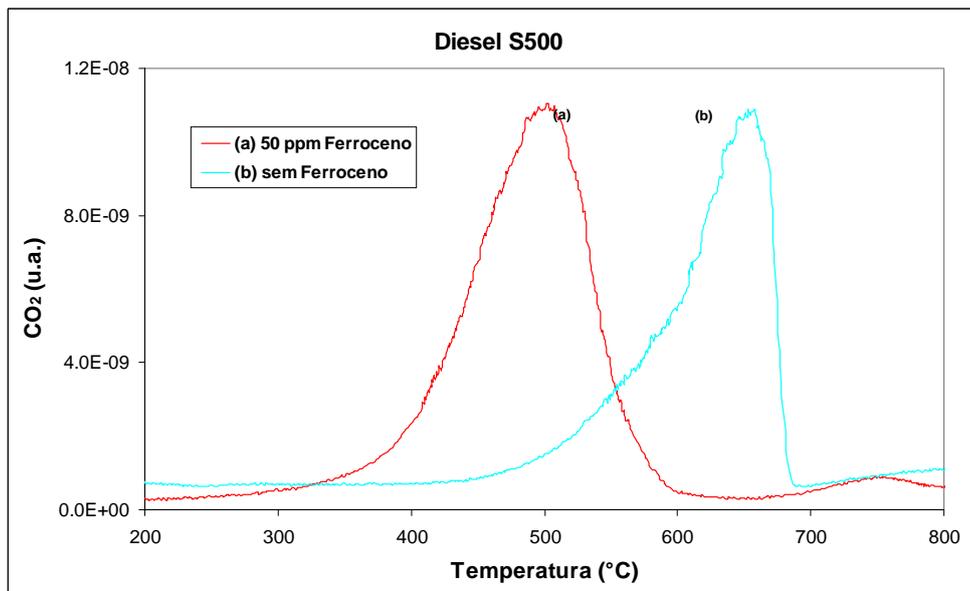


**Figura 3:** Vazão de gás pós-combustão (L/min) em função do tempo de amostragem; a) S50; b) S500 - i - combustível isento de ferro e temperatura média de coleta 415°C; - ii – combustível com 50 ppm de ferroceno e temperatura média de coleta de 415 °C; - iii – combustível com 50 ppm de ferroceno e temperatura média de coleta de 485°C.

Na Figura 5 estão apresentados os resultados de atividade catalítica do MP para o combustível S500. De forma análoga, observamos uma redução de aproximadamente 200°C no início da atividade de oxidação do MP para o combustível dopado com ferro. Adicionalmente, podemos constatar que o teor de enxofre praticamente não exerce nenhum efeito na atividade de oxidação do material particulado.

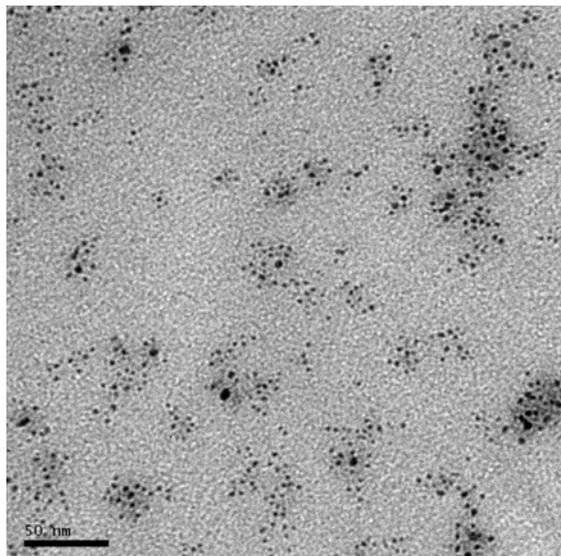


**Figura 4:** Atividade de oxidação do MP para o combustível com baixo teor de enxofre (S50); perfil (a) sem a presença de ferro; perfil (b) combustível dosado com 50 ppm de ferroceno.



**Figura 5:** Atividade de oxidação do MP para o combustível com alto teor de enxofre (S500); perfil (a) sem a presença de ferro; perfil (b) combustível dosado com 50 ppm de ferroceno.

A Figura 6 apresenta a imagem da microscopia eletrônica de transmissão (TEM) de um aglomerado de MP utilizando diesel aditivado com ferroceno. Estas partículas são resultantes do processo de condensação, nucleação durante o processo de combustão. Notadamente podemos constatar a elevada dispersão das nanopartículas de ferro com um diâmetro médio de 5 nm. A formação de nanopartículas de ferro altamente dispersas no MP possibilita um íntimo contato do metal (catalisador) com o material a ser oxidado (matéria carbonácea) aumentando significativamente a atividade de oxidação do MP em temperaturas na região normal de operação dos motores Diesel.



**Figura 6:** Aglomerado típico do material particulado de combustível diesel dopado com ferro.

## 5 CONCLUSÕES

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

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

A utilização de combustíveis com baixo teor de enxofre aumenta significativamente o custo de processamento dos combustíveis e reduz a lubrificidade. A atividade de oxidação do material particulado para combustíveis dopados com ferro não é afetada pela presença de enxofre no combustível, desta forma é possível a utilização de combustíveis com alto teor de enxofre e com baixa emissão de material particulado.

## Agradecimentos

Agradecimentos à Capes e CNPq.

## REFERÊNCIAS

- 1 A.P. Sathiyagnanam, C.G. Saravanan, Effects of diesel particulate trap and addition of di-methoxy-methane, di-methoxy-propane to diesel on emission characteristics of a diesel engine, *Fuel* 87 (2008) 2281-2285.
- 2 E. W. Menezes, R. Silva, R. Cataluña, R. J.C. Ortega, Effect of ethers and their/ethanol additives on the physicochemical properties of diesel fuel and on engine tests, *Fuel* 85 (2006) 815-822.
- 3 C.Y. Lin, K.H. Wang, Effects of an oxygenated additive on the emulsification characteristics of two- and three-phase diesel emulsions, *Fuel* 83 (2004) 507-515.



- 4 T. Kitamura, T. Ito, J. Senda, H. Fujimoto, Extraction of the suppression effects of oxygenated fuels on soot formation using a detailed chemical kinetic model, *JSAE Rev* 22 (2001)139-45.
- 5 H. Jung, D. B. Kittelson, M. R. Zachariah, The influence of a cerium additive on ultrafine diesel particle emissions and kinetics of oxidation, *Combustion and Flame* 142 (2005) 276-288.
- 6 G.A. Stratakis, A.M. Stamatelos, Thermogravimetric analysis of soot emitted by a modern diesel engine run on catalyst-doped fuel, *Combustion and Flame* 132 (2003) 157-169.
- 7 D. Uner, M.K. Demirkol, B. Dernaika, A novel catalyst for diesel soot oxidation, *Applied Catalysis B: Environmental* 61 (2005) 334-345.
- 8 K. Villani, W. Vermandel, K. Smets, at all, Platinum Particle Size and Support Effects in NO<sub>x</sub> Mediated Carbon Oxidation over Platinum Catalysts, *Environ Sci. Technol.* 40 (2006) 2727-2733.
- 9 O. Ktocher, M. Elsener, A. Wokaun, K. Tikhomirov, MnO<sub>x</sub> - CeO<sub>2</sub> mixed oxides for the low-temperature oxidation of diesel soot, *Applied Catalysis B: Environmental* 64 (2006) 72-78.
- 10 I. Atribak, B. Azambre, A. Bueno López, A. García-García, Effect of NO<sub>x</sub> adsorption/desorption over ceria-zirconia catalysts on the catalytic combustion of model soot, *Applied Catalysis B: Environment* 92 (2009) 126-137.
- 11 K. Irani, W.S. Epling, R. Blint, Effect of hydrocarbon species on NO oxidation over diesel oxidation catalysts, *Appl. Catal. B: Environ.* 92 (2009) 422-428.
- 12 D. Dwivedi, A.K. Agarwal, M. Sharma. Particulate emission characterization of a biodiesel vs diesel-fuelled compression ignition transenergy port engine: A comparative study, *Atmospheric Environment*, 40 (2006) 5586-5595.
- 13 B. Kegl, NO<sub>x</sub> and Particulate Matter (PM) Emissions Reduction Potential by Biodiesel Usage, *Energy & Fuels*, 21 (2007) 3310-3316.
- 14 S.J. Jelles, R.R. Krul, M. Makkee, J.A. Moulijn, The influence of NO<sub>x</sub> on the oxidation of metal activated diesel soot, *Catalysis Today* 53 (1999) 623-630.
- 15 B.H. Yue, R.X. Zhou, X.M. Zheng, W.C. Lu, Promotional effect of Ca on the Pd/Ce-Zr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for low temperature catalytic combustion of methane, *Fuel Processing Technology* 89 (2008) 728-735.
- 16 B.R. Stanmore, J.F. Brilhac, P. Gilot, The oxidation of soot: a review of experiments, mechanisms and models, *Carbon* 39 (2001) 2247-2268.
- 17 M. Seipenbusch, J. van Erven, T. Schalow, A.P. Weber, A.D. van Langeveld, J.C.M. Marijnissen, S.K. Friedlander, Catalytic soot oxidation in microscale experiments, *Applied Catalysis B: Environmental* 55 (2005) 31-37.
- 18 K. Krishna, M. Makkee, Soot oxidation over NO<sub>x</sub> storage catalysts: Activity and deactivation, *Catalysis Today* 114 (2006) 48-56.
- 19 E.W. de Menezes, R. Cataluña, Sampling of particulate matter and of the volatile organic fraction of emissions from a diesel cycle engine without use of dilution tunnel, *Química Nova* 31 (2008) 2027-2030.