



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**HÉLIO OLIVEIRA PIMENTEL**

**UTILIZAÇÃO DE EXTRAÇÃO COM CO<sub>2</sub> SUPERCRÍTICO E  
DE LIXIVIAÇÃO ASSISTIDA POR ULTRA-SOM PARA A  
REGENERAÇÃO DE CATALISADORES AUTOMOTIVOS**

Salvador - Bahia  
2007

**HÉLIO OLIVEIRA PIMENTEL**

**UTILIZAÇÃO DE EXTRAÇÃO COM CO<sub>2</sub> SUPERCRÍTICO E  
DE LIXIVIAÇÃO ASSISTIDA POR ULTRA-SOM PARA A  
REGENERAÇÃO DE CATALISADORES AUTOMOTIVOS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Química.

Orientador: Profa. Dra. Heloysa Martins Carvalho Andrade

Salvador  
2007

---

P644c Pimentel, Hélio Oliveira.

Utilização de extração com CO<sub>2</sub> supercrítico e de lixiviação assistida por ultra-som para a regeneração de catalisadores automotivos / Hélio Oliveira Pimentel. – Salvador: IQ/UFBA, 2007. 137f.

Orientador: Professora Doutora Heloysa Martins Carvalho Andrade.

Tese (doutorado) – Universidade Federal da Bahia. Instituto de Química, 2007.

1. Catalisadores automotivos. 2. Desativação. 3. Regeneração por fluido supercrítico. 4. Lixiviação assistida por ultra-som. I Título.

CDU: 544.41:544:344

CDD: 541.395

---

# **TERMO DE APROVAÇÃO**

## **HÉLIO OLIVEIRA PIMENTEL**

Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Química,  
Programa de Pós-graduação do Instituto de Química, Universidade Federal da  
Bahia, pela seguinte banca examinadora:

Heloyza Martins Carvalho Andrade – Orientadora  
Doutora em Físico-química, Universidade Estadual de São Paulo (USP)  
Universidade Federal da Bahia (UFBA)

Artur José dos Santos Mascarenhas  
Doutor em Ciências, Universidade Estadual de Campinas (Unicamp)  
Universidade Federal da Bahia (UFBA)

Márcio Nele de Souza  
Doutor em Engenharia Química, COPPE (UFRJ)  
Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ)

Soraia Teixeira Brandão  
Doutora em Engenharia Química, Politécnico de Milão / Itália  
Universidade Federal da Bahia (UFBA)

Suzana Modesto de Oliveira Brito  
Doutora em Química Analítica, Universidade Federal da Bahia (UFBA)  
Universidade Estadual de Feira de Santana (UEFS)

Salvador – Bahia, 14 de dezembro de 2007.

## DEDICATÓRIA

À Raquel, por gratidão, e aos nossos filhos, Eduardo e Cecília, como estímulo.

## AGRADECIMENTOS

Na realização desta Tese, desejo expressar agradecimentos especiais:

Ao Ente Supremo, por ter me concedido a existência e energia para buscar os conhecimentos que proporcionaram melhoria na minha vida como indivíduo-social.

Aos meus pais, Teotônio Pimentel (*in memoriam*) e Josefina de Oliveira Pimentel, que me conceberam, dedicaram amor e me fortaleceram com educação. A aos membros da minha extensa família, e da minha mulher, que me incentivaram para a concretização dessa etapa da vida profissional.

À Profa. Dra. Heloysa Martins de Carvalho Andrade, por ter acreditado na minha predisposição, e por ter aceitado esse desafio de orientar um colega veterano.

Ao Prof. Dr. Artur José dos Santos Mascarenhas, cujos ensinamentos e cooperação foram fundamentais para a consecução desta tese.

Aos membros do Departamento de Química Geral e Inorgânica que autorizaram minha dispensa das atividades didáticas e me apoiaram durante o doutoramento.

Aos membros do Laboratório de Catálise e de Materiais (Labcat), Rosemário Cerqueira Souza, Ednaldo Conceição Souza, Olivalter Santos Pergentino de Andrade, Paulo Henrique Lago Araújo, Luis Filipe Freitas de Jesus, José Vieira Nascimento Jr., Esmeraldo Fábio Argolo Rebouças, Cíntia Maria Carneiro Franco Lima, Adriana Alves, Alberto Luis Santana que me auxiliaram na realização do trabalho, em especial, aos doutorandos Walter Alves Gomes Jr., Edeilza Lopes dos Santos e Maria Auxiliadora de Oliveira Almeida, pelo coleguismo.

À Profa. Dra. Suzana Modesto, pelas análises de MEV no Departamento de Química da UEFS; à Profa. Dra. Maria da Graça Rocha, pelas análises de XPS; à técnica Célia Cristina Pereira de Souza, pelas análises de FRX e MEV/EDS; ao mestrando Vilberto Lázaro Nascimento, pelas análises de DRX; à doutoranda Amália Luz Pereira e graduanda Valéria Valentim da Silva pelas micro-análises de carbono e enxofre; e à doutoranda Johana Inêz Ruiz, pelas análises de microscopia óptica.

Ao Prof. Dr. Sílvio Alexandre Beisl Vieira de Melo, da Escola Politécnica, pela franquia da unidade de CO<sub>2</sub> supercrítico; à Profa. Soraia Teixeira Brandão por disponibilizar os equipamentos de DRX, FRX e MEV; e à Profa. Maria do Carmo Rangel por disponibilizar o equipamento de micro-análise de carbono e enxofre.

Ao Sr. Heider Miranda do Val, amigo de longas datas, que possibilitou as permutas do catalisador automotivo da descarga de seu veículo.

Aos colegas do Instituto de Química, em especial, à Profa. Dra. Maria Luiza dos Santos Correa pela revisão do texto, e aos Funcionários Antonio Reis Cerqueira e Cristóvão Evans Oliveira, pelo apoio administrativo.

À FINEP / CNPq / RECAT pelo financiamento.

*A partir do momento em que os homens aprenderam a pensar analiticamente e a usar os materiais de que dispunham para tornar a vida mais fácil e segura, deparamo-nos com a travessia de uma sucessão interminável de fronteiras.*

Isaac Asimov, 1989.

## RESUMO

Esta tese é uma contribuição na perspectiva de melhoramento da tecnologia para o tratamento catalítico dos gases de emissão automotiva, reconhecidos como poluentes ambientais. Os catalisadores ou conversores automotivos (*Three-Way Catalysts, TWC*) são uma tecnologia bem estabelecida para o abatimento de gases poluentes emitidos pelos veículos, mas esses sistemas desativam sob condições severas às quais estão submetidas. As causas de desativação reconhecidas para o TWC são: a exposição às altas temperaturas durante a operação do motor, que causam danos ao *washcoat* e sinterização dos sítios ativos, bem como o depósito de fases inativas como fosfatos, sulfatos e compostos carbonáceos, além de outros venenos provenientes dos aditivos da gasolina e óleos lubrificantes. Muitos esforços têm sido destinados à regeneração da atividade catalítica, aumentando a durabilidade do TWC, por razões econômicas e ambientais. A remoção de fases inativas, venenos e a redispersão das espécies ativas sinterizadas são algumas das estratégias investigadas na literatura. Neste trabalho, amostras de conversores envelhecidos num táxi, na condição real de tráfego em Salvador-Bahia-Brasil, foram caracterizadas por MEV, FRX, DRX, TG, XPS, TPR e análises texturais, bem como por testes de avaliação catalítica na redução de NO com CO, empregada como reação modelo. Dois procedimentos de regeneração foram investigados: i) lixiviação assistida por ultra-som (LUS), utilizando solventes e soluções diluídas de ácidos; e ii) tratamento com fluido supercrítico de CO<sub>2</sub> (FSC), usando metanol como agente modificador. Como a eficiência da extração com CO<sub>2</sub> supercrítico depende de vários parâmetros, tais como temperatura, pressão e solventes modificadores, o estudo foi realizado usando um planejamento fatorial 2<sup>k</sup> (k = 3). Ambos os procedimentos mostraram-se promissores levando a recuperação da atividade catalítica. O ácido clorídrico diluído mostrou-se o meio mais adequado para a lixiviação assistida por ultra-som, removendo venenos e fases inativas, bem como causando redistribuição das fases ativas de metais nobres. O tratamento com FSC também é eficiente, mas as condições operacionais precisam ser bem controladas de modo a evitar danos estruturais ao *washcoat*. As modificações texturais observadas, redispersão das fases ativas, remoção de fases inativas e venenos, na condição de 100°C, 1500 psi e 10% de metanol, favoreceram a recuperação da atividade catalítica.

**Palavras-chave:** Catalisadores automotivos, desativação, regeneração por fluido supercrítico, lixiviação assistida por ultra-som.



## **ABSTRACT**

This thesis is a contribution in perspective to technology improvement of catalytic treatment automotive gases, recognized as environmental pollutants. Automotive catalysts (Three-Way Catalysts, TWC) are well established technology for abatement of gaseous pollutants emitted from vehicles, however they deactivate under the tough conditions to which they are subjected. The TWC deactivation factors are recognized as the exposition at high temperatures during the motor operation, due to the temperature sintering effects on alumina washcoat and active sites, as inactive phase deposition like phosphates, sulfates, graphite and other carbonaceous, and other poisons resultant of the gasoline and lubricant oil additives. A lot of effort has been applied in order to regenerate activity, thus improving TWC durability, both for economical and environmental reasons. The removal of inactive phases and poisons and re-dispersion of sintered active species are some regeneration strategies that have been investigated in the literature. In this work, samples of aged converters, in actual transit condition vehicle taxi fleet of Salvador-Bahia-Brazil, were characterized by SEM, XRF, XRD, TG, XPS, TPR and textural analysis, as well as, catalytic evaluation tests by the NO with CO reduction, as the reaction model. Two regenerated proceedings were investigated: i) ultrasound attended lixiviation (USL), with solvents and dilute acid solutions, and ii) CO<sub>2</sub> supercritical fluid (SCF), with methanol as modifier agent. Once the efficiency of supercritical fluid extraction depends on various parameters, such as temperature, pressure and presence of modifier solvents, the study has been performed using a factorial design 2<sup>k</sup> (k = 3). Both proceedings showed promising to carry the catalytic activity regeneration. The dilute hydrochloric acid was the best adequate means to the ultrasound attended lixiviation, removing poisons and inactive phases and leading to the re-dispersion of active phases of noble metals. The SCF treatment is also efficient; however, the operational conditions need to be well controlled to avoid the washcoat structural damages. The observed textural modifiers, active phase re-dispersion, inactive phases and poisons removal, in the condition of 100°C, 1500 psi and 10% methanol, aid the catalytic activity recovery.

**Keywords:** Automotive converters; Deactivation; Fluid supercritical regeneration; Ultrasound attended lixiviation.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Esquema das peças do escapamento de um automóvel	17
Figura 2	Catalisador de três vias ( <i>three-way catalyst, TWC</i> )	17
Figura 3	Etapas gerais do trabalho sobre a regeneração de catalisador automotivo envelhecido em uso real	21
Figura 4	Composição do cilindro de motor ciclo Otto	23
Figura 5	As “quatro ações” de um pistão do motor ciclo Otto	24
Figura 6	Etapas termodinâmicas do ciclo Otto	24
Figura 7	Associação do TWC com sonda <i>lambda</i>	25
Figura 8	Diagrama de motor com TWC, controle eletrônico e sonda <i>lambda</i>	25
Figura 9	Razão ar/combustível (A/C) na produção de energia de nas emissões de poluentes	26
Figura 10	Diversos tipos de monólitos. Estruturas com canais quadrados de cordierita (1, 3, 5, 6), canais internos com dobras (2), metálico (aço) suportado (4)	33
Figura 11	Formatos mais comuns de monólitos	34
Figura 12	Esquema de corte de cada monólito em seções e frações	54
Figura 13	Atividade na redução catalítica de NO com CO sobre as frações centrais da seção de E do monólito A dos catalisadores C <sub>0</sub> , C <sub>75</sub> e C <sub>115</sub> : (a) conversão de NO a N <sub>2</sub> ; e (b) conversão de CO a CO <sub>2</sub> .	66
Figura 14	Imagens fotográficas de conversores automotivos: (a) C <sub>0</sub> (superior) e C <sub>115</sub> (Inferior); (b) monólito anterior (A) e posterior (P) de C <sub>75</sub> ; (c) monólito A (esquerda) e P (direita) de C <sub>75</sub> ; (d) monólito A (esquerda) e P (direita) de C <sub>115</sub>	67
Figura 15	Imagens por microscopia óptica de canais periféricos do monólito A de C <sub>0</sub> : (a) 4 vezes e (b) 10 vezes; e do conversor C <sub>115</sub> : (c) 4 vezes e (d) 10 vezes	68
Figura 16	Imagens obtidas por MEV das frações centrais da seção de entrada dos conversores: (a) C <sub>0</sub> – 40 vezes; (b) C <sub>75</sub> – 41 vezes; (c) C <sub>115</sub> – 45 vezes	69
Figura 17	Espectros de energia dispersiva de raios-X (EDS) e a análise elementar superficial da fração de entrada do monólito A dos conversores C <sub>0</sub> (a), C <sub>75</sub> (b) e C <sub>115</sub> (c)	70

Figura 18	Análise elementar por FRX de venenos depositados nas frações centrais (a) e periféricas (b) das seções de entrada (E) dos monólitos anteriores de C <sub>0</sub> , C <sub>75</sub> e C <sub>115</sub>	74
Figura 19	Difratogramas de raios-X das seções de entrada (E) das frações centrais dos monólitos A de C <sub>0</sub> , C <sub>75</sub> e C <sub>115</sub>	76
Figura 20	Espectros obtidos por XPS na região Ce3d das frações centrais das seções de entrada dos monólitos de C <sub>0</sub> , C <sub>75</sub> e C <sub>115</sub>	79
Figura 21	Espectros obtidos por XPS na região C1s das frações centrais das seções de entrada dos monólitos de C <sub>0</sub> , C <sub>75</sub> e C <sub>115</sub>	80
Figura 22	Espectros de XPS na região P2p das frações de C <sub>0</sub> , C <sub>75</sub> e C <sub>115</sub>	81
Figura 23	Espectros obtidos por XPS na região S2p das frações centrais das seções de entrada dos monólitos de C <sub>0</sub> , C <sub>75</sub> e C <sub>115</sub>	82
Figura 24	Isotermas de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> sobre as seções de entrada do monólito anterior do conversor: frações central (a) e periférica (b) de C <sub>0</sub> ; frações central (c) e periférica (d) de C <sub>115</sub>	84
Figura 25	Perfis de TPR das frações centrais da seção de entrada (E) do monólito A dos conversores C <sub>0</sub> , C <sub>75</sub> e C <sub>115</sub>	85
Figura 26	Conversões a 450°C na redução catalítica de NO com CO após lixiviação assistida por ultra-som com solventes e soluções ácidas das frações de C <sub>115</sub> B	87
Figura 27	Difratogramas de raios-X de C <sub>115</sub> B (bruta) e de C <sub>115</sub> HCl (tratada com HCl 5%/LUS)	90
Figura 28	Espectros de XPS na região de Ce3d para C <sub>115</sub> B e C <sub>115</sub> HCl	91
Figura 29	Isotermas de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> para frações do monólito A de C <sub>115</sub> B e C <sub>115</sub> HCl	92
Figura 30	Área de poro e distribuição de tamanho de poro das frações do monólito A de C <sub>115</sub> B e C <sub>115</sub> HCl	93
Figura 31	Perfis de TPR das para frações do monólito A de C <sub>115</sub> B e C <sub>115</sub> HCl	94
Figura 32	Gráfico de <i>Pareto</i> para os efeitos principais de interação do planejamento fatorial 2 <sup>k</sup> (k = 3) da conversão de NO a N <sub>2</sub> das frações de C <sub>115</sub> B tratadas com FSC	97
Figura 33	Superfícies de resposta da equação modelo (15) para a conversão de NO a N <sub>2</sub> : (a) em função de T e teor de MeOH (%) para P = 1500	

	psi; (b) em função de P e teor de MeOH (%) para T = 100°C	98
Figura 34	Micrografia por MEV de frações de C <sub>0</sub> (a), C <sub>115</sub> (b), e extraídas com FSC nas condições: (c) 100°C, 1500 psi, 10% MeOH; (d) 75°C, 3500 psi, 5% MeOH and (e) 100°C, 5000 psi, 10% MeOH	99
Figura 35	Difratogramas de raios-X de frações de C <sub>115</sub> B e C <sub>115</sub> FSC	102
Figura 36	Espectros de XPS na região de Ce3d para (a) C <sub>0</sub> , (b) C <sub>115</sub> B e (c) C <sub>115</sub> FSC	103
Figura 37	(a). Isotermas de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> para frações do monólito A de C <sub>115</sub> B e C <sub>115</sub> FSC; (b) Distribuição da área de poro vs. tamanho de poro das frações de C <sub>115</sub> B e C <sub>115</sub> FSC	105
Figura 38	Perfis de TPR das frações de C <sub>115</sub> B e C <sub>115</sub> FSC	105

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Características da gasolina e do etanol BR	28
Tabela 2	Inovações na tecnologia dos catalisadores automotivos	32
Tabela 3	Dimensões dos corpos de prova dos monólitos empregados no estudo sobre desativação e regeneração de catalisadores automotivos	54
Tabela 4	Ordem dos fatores T, P e MeOH nas extrações com FSC	58
Tabela 5	Planejamento fatorial $2^K$ ( $K = 3$ ) nas extrações de $C_{115}$ com FSC	58
Tabela 6	Solventes e soluções de ácidos utilizados na lixiviação assistida por ultra-som	63
Tabela 7	Gases e misturas gasosas utilizadas na extração com $CO_2$ supercrítico e nos testes catalíticos	64
Tabela 8	Composição química obtida por FRX dos metais ativos, promotores e estabilizadores nas frações centrais do monólito anterior (A) das seções de entrada (E), média (M) e saída (S) de $C_0$ , $C_{75}$ e $C_{115}$	71
Tabela 9	Composição química obtida por FRX dos metais ativos, promotores e estabilizadores nas frações periféricas do monólito anterior (A) das seções de entrada (E), média (M) e saída (S) de $C_0$ , $C_{75}$ e $C_{115}$	73
Tabela 10	Teores de carbono (C) e enxofre (S) nas frações centrais e periféricas das seções de entrada (E), média (M) e de saída (S) do monólito A de $C_{115}$	75
Tabela 11	Perda de massa (%) por termogravimetria das frações centrais e periféricas das seções de entrada (E) dos monólitos A de $C_0$ , $C_{75}$ e $C_{115}$ , entre 573 a 1073K	76
Tabela 12	Concentrações atômicas relativas nas superfícies dos conversores $C_0$ , $C_{75}$ e $C_{115}$ obtidas por XPS	78
Tabela 13	Energia de ligação (eV) de Ce3d dos catalisadores $C_0$ , $C_{75}$ e $C_{115}$	79
Tabela 14	Energia de ligação (eV) de C1s dos catalisadores $C_0$ , $C_{75}$ e $C_{115}$ , obtidas por XPS	80
Tabela 15	Energias de ligação para P2p dos conversores $C_0$ , $C_{75}$ e $C_{115}$ , obtidas por XPS	81
Tabela 16	Energias de ligação para S2p dos conversores $C_0$ , $C_{75}$ e $C_{115}$ , obtidas por XPS	82

Tabela 17	Propriedades texturais das frações centrais e periféricas da seção de entrada (E) do monólito anterior de C <sub>0</sub> , C <sub>75</sub> e C <sub>115</sub>	83
Tabela 18	Teor dos metais ativos, área metálica e dispersão de frações de C <sub>0</sub> , C <sub>75</sub> e C <sub>115</sub>	86
Tabela 19	Teores de C e S obtidos por micro-análises e perda de massa % por termogravimetria, entre 573 a 1073K, das frações de C <sub>115</sub> extraídas com lixiviação assistida por ultra-som (LUS), utilizando diferentes meios	88
Tabela 20	Composição química obtida por FRX dos metais ativos, promotores e venenos das frações de C <sub>115</sub> B (bruta) e C <sub>115</sub> HCl (lixiviada com HCl 5%/LUS)	89
Tabela 21	Concentrações atômicas relativas nas superfícies dos conversores C <sub>115</sub> B e de C <sub>115</sub> HCl, obtidas por XPS	90
Tabela 22	Propriedades texturais de amostras dos catalisadores C <sub>115</sub> B e C <sub>115</sub> HCl	91
Tabela 23	Teor de metal nobre, área e dispersão metálica para frações do monólito A de C <sub>115</sub> B e C <sub>115</sub> HCl	95
Tabela 24	Conversões (%), a 450°C, de NO para N <sub>2</sub> , e CO a CO <sub>2</sub> , das frações de C <sub>115</sub> B e tratadas com CO <sub>2</sub> supercrítico, nos parâmetros de temperatura (T), pressão (P) e teor de metanol (MeOH%)	96
Tabela 25	Teores de C e S obtidos por micro-análises e resultados da análise termogravimétrica das frações C <sub>115</sub> B e C <sub>115</sub> FSC	100
Tabela 26	Teores de alguns elementos, obtidos por FRX, das frações de C <sub>115</sub> B e C <sub>115</sub> FSC (extração com FSC a 100°C, 1500 psi e 10% MeOH)	101
Tabela 27	Concentrações atômicas relativas nas superfícies de C <sub>115</sub> B e C <sub>115</sub> FSC, obtidas por XPS	102
Tabela 28	Propriedades texturais das amostras das frações de C <sub>115</sub> B e C <sub>115</sub> FSC (extração com FSC a 100°C, 1500 psi e 10% MeOH)	104
Tabela 29	Teores de metal nobre, área metálica e dispersão das frações de C <sub>115</sub> B e C <sub>115</sub> FSC (extraídas com FSC a 100°C, 1500 psi e 10% MeOH)	106

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
BET	<i>Brunauer, Emmett, Teller</i>
BJH	<i>Barret, Joyner, Hallenda</i>
BR	Brasil
C <sub>0</sub>	Catalisador automotivo novo
C <sub>75</sub>	Catalisador automotivo envelhecido com 75 mil km
C <sub>115</sub>	Catalisador automotivo envelhecido com 115 mil km
CDTM	Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Mecânica
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CFC	Clorofluorcarbonetos
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
CO	Monóxido de carbono
COV	Compostos orgânicos voláteis
DRX	Difratometria de raios-X
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X
EPA	Environmental Protection Agency
EtOH	Etanol
FINEP	Financiadora de Estudos e Projetos
FSC	Fluído Supercrítico
FTIR	Espectroscopia do Infravermelho com Transformada de Fourier
HC	Hidrocarbonetos
HCFC	Hidroclorofluorcarbonetos
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
LABCAT	Laboratório de Catálise e de Materiais
LUS	Lixiviação assistida por Ultra-Som
MetOH	Metanol
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MN	Metais nobres
NO <sub>x</sub>	Óxidos de nitrogênio

OSC	Oxygen storage capacity
OFA	Área aberta frontal (open frontal área)
OMS	Organização Mundial da Saúde
ONU	Organização das Nações Unidas
OPAS	Organização Pan-Americana da Saúde
RECAT	Rede de Catálise Norte/Nordeste
SNCR	Redução catalítica não seletiva
SCR	Redução seletiva catalítica dos NOx
SO <sub>x</sub>	Óxidos de enxofre
TG	Termogravimetria
TPO	Oxidação termoprogramada
TPR	Redução termoprogramada
TWC	Three-way catalyst
UE	União Européia
XPS	Espectroscopia foto-eletrônica de raios-X (XPS)



# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	17
1.1	CATALISADOR AUTOMOTIVO	17
1.2	POLUIÇÃO AUTOMOTIVA	18
1.3	ESTRUTURA DO TRABALHO	20
1.4	OBJETIVOS	22
1.4.1	<b>Objetivo geral</b>	22
1.4.2	<b>Objetivos específicos</b>	22
<b>2</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA</b>	23
2.1	SISTEMA MECÂNICO	23
2.1.1	<b>Motor</b>	23
2.1.2	<b>Exaustão</b>	24
2.1.3	<b>Sonda <i>lambda</i></b>	25
2.2	SISTEMA DE ALIMENTAÇÃO	27
2.2.1	<b>Combustível</b>	27
2.2.2	<b>Óleo lubrificante</b>	30
2.3	SISTEMA CATALÍTICO	30
2.3.1	<b>Substrato monolítico</b>	32
2.3.2	<b>Recobrimento catalítico (<i>washcoat</i>)</b>	34
2.3.3	<b>Metais nobres</b>	35
2.3.4	<b>Promotores</b>	35
2.3.5	<b>Estabilizadores</b>	36
2.4	DESATIVAÇÃO DE CATALISADOR AUTOMOTIVO	37
2.4.1	<b>Desativação térmica</b>	37
2.4.2	<b>Desativação química</b>	41
2.5	REGENERAÇÃO DE CATALISADOR AUTOMOTIVO	48
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA</b>	53
3.1	AQUISIÇÃO E ORGANIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	53
3.2	AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES CATALÍTICAS	55
3.2.1	<b>Testes catalíticos</b>	55

3.3	ESTUDOS DE REGENERAÇÃO	57
3.3.1	<b>Metodologias alternativas de regeneração</b>	67
3.4	CARACTERIZAÇÃO	59
3.4.1	<b>Fotografia comum</b>	59
3.4.2	<b>Microscopia óptica</b>	59
3.4.3	<b>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</b>	59
3.4.4	<b>Fluorescência de raios-X (FRX)</b>	60
3.4.5	<b>Micro-análise de carbono e enxofre</b>	60
3.4.6	<b>Termogravimetria (TG)</b>	60
3.4.7	<b>Difratometria de raios-X (DRX)</b>	61
3.4.8	<b>Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS)</b>	61
3.4.9	<b>Avaliação textural</b>	61
3.4.10	<b>Redução termoprogramada (TPR)</b>	62
3.4.11	<b>Quimissorção de hidrogênio</b>	62
3.5	REAGENTES	63
4	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	65
4.1	AVALIAÇÃO DOS CATALISADORES AUTOMOTIVOS	65
4.1.1	<b>Testes catalíticos</b>	65
4.1.2	<b>Caracterização</b>	67
4.2	REGENERAÇÃO DE CATALISADOR AUTOMOTIVO	86
4.2.1	<b>Lixiviação assistida por ultra-som (LUS) das frações de C<sub>115</sub></b>	87
4.2.2	<b>Tratamento das frações de C<sub>115</sub> com CO<sub>2</sub> supercrítico (FSC)</b>	95
5	<b>CONCLUSÃO</b>	107
5.1	PERSPECTIVAS	109
	<b>REFERÊNCIAS</b>	111
	<b>APÊNDICES</b>	124
	<b>ANEXOS</b>	126
	<b>AUTORIZAÇÃO PARA REPRODUÇÃO</b>	137

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 CATALISADOR AUTOMOTIVO

O **catalisador automotivo** é um equipamento instalado na descarga dos automóveis e veículos de carga para eliminar ou reduzir gases e partículas poluentes emitidos pela queima do combustível e do óleo lubrificante no motor<sup>1</sup>. Na Figura 1<sup>2</sup>, está indicada a localização de um catalisador automotivo na descarga automotiva, tipo S-16501, após a saída dos gases do motor:

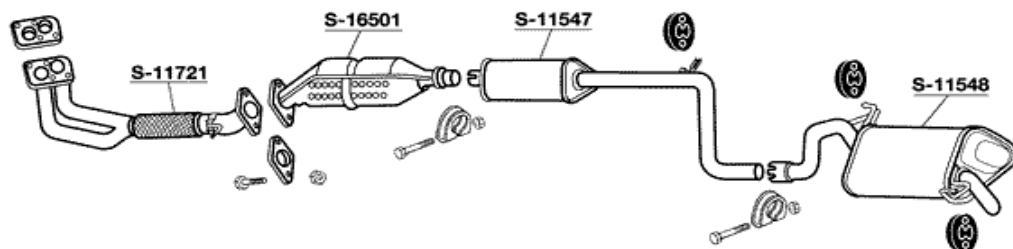


Figura 1. Esquema das peças do escapamento de um automóvel

O sistema catalítico utilizado nos veículos automotores não é formado apenas por um tipo de catalisador metálico. A denominação **conversor catalítico** expressa o sistema contendo os metais preciosos, Rh, Pd e/ou Pt, com a função múltipla de converter os gases de emissão veicular<sup>3</sup>.

Outra forma de denominar esse equipamento é como **catalisador de três vias** (*three-way catalyst, TWC*)<sup>2</sup>, devido aos fenômenos simultâneos na eliminação dos gases automotivos: a) redução dos óxidos de nitrogênio (NOx); b) oxidação de hidrocarboneto não-combusto (HC); e c) oxidação de monóxido de carbono (CO)<sup>4</sup>.

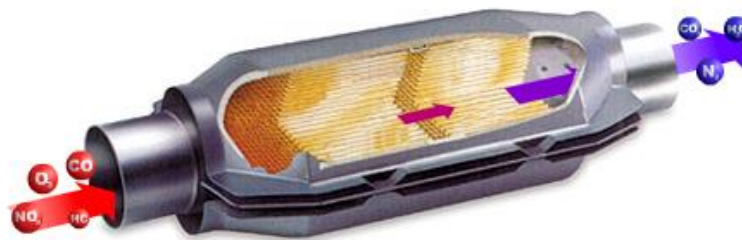


Figura 2. Catalisador de três vias (*three-way catalyst, TWC*)

## 1.2 POLUIÇÃO AUTOMOTIVA

Para a instituição estadunidense *Environmental Protection Agency* (EPA), o maior desafio para a proteção do ambiente e da saúde é a eliminação dos poluentes atmosféricos:  $\text{NO}_x$ , CO, compostos orgânicos voláteis (COV), óxidos de enxofre ( $\text{SO}_x$ ), ozônio ( $\text{O}_3$ ) troposférico, clorofluorcarbonetos (CFCs), hidroclorofluorcarbonetos (HCFCs), chumbo (Pb), material particulado (MP), aerossóis, asbestos, gases refrigerantes, gases propelentes e radônio (Rn)<sup>5</sup>.

Os  $\text{NO}_x$ , representados por óxido nítrico (NO) e dióxido de nitrogênio ( $\text{NO}_2$ ), são reconhecidos entre os poluentes emitidos pelos automóveis como os mais importantes no estudo sobre contaminação atmosférica porque interferem nos fenômenos de geração de  $\text{O}_3$  troposférico, na eliminação do  $\text{O}_3$  estratosférico, na formação do *smog* fotoquímico urbano - mistura de fumaça (*smoke*) e neblina (*fog*) - e na formação de chuva e neblina ácidas<sup>6</sup>.

Os poluentes atmosféricos,  $\text{SO}_2$ , CO, HC,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{O}_3$  e material particulado (MP), são reconhecidos internacionalmente como indicadores da qualidade do ar e têm sido utilizados para o monitoramento do ar. O sistema *TWC* promove a eliminação quase total dos poluentes atmosféricos, sendo considerado como um dos atuais avanços tecnológicos essenciais para melhorar a qualidade do ar<sup>7</sup>.

A qualidade de vida da sociedade contemporânea tem sido afetada por áreas afins aos sistemas de transporte, construção de motores e controle de poluição, associados aos complexos aspectos científicos, tecnológicos, comerciais, políticos, legais e ambientais<sup>8</sup>. Alguns cenários são orientadores para a adoção de legislação sobre a emissão automotiva global: produção e consumo de energia, aumento da população e crescimento do comércio.

A *Framework Convention*, realizada pela Organização das Nações Unidas (ONU), em 1992, reconheceu a gravidade do aquecimento global pelas atividades antropogênicas, a necessidade das condições de sustentabilidade e a maior responsabilidade da poluição pelos países industrializados. O Protocolo de *Kyoto*, assinado em 2000, estabelece para as nações desenvolvidas mudanças no limite de emissão crescente dos gases estufa para 2008 e 2012. Em relação aos desafios para a redução dos  $\text{NO}_x$ , são propostos aperfeiçoamentos dos catalisadores em

geral e na atividade catalítica a baixas temperaturas, além da durabilidade desses sistemas<sup>9</sup>.

Nas grandes metrópoles, considera-se que 60% da poluição atmosférica sejam decorrentes dos veículos automotores. Cerca de 1% dos gases emitidos pelos veículos automotores é altamente ofensivo ao homem e ao meio ambiente. Essa taxa é significativa devido ao aumento de veículos nas cidades. No ano 2000, a quantidade de veículos no mundo foi estimada em 500 milhões de unidades<sup>10</sup>.

Os veículos automotores em São Paulo e Rio de Janeiro, com quilômetros de congestionamento diário, tornam a situação ambiental caótica pelos poluentes gasosos e partículas sólidas. Nesta perspectiva, Nunes<sup>11</sup> destaca que pneus velhos, peças e componentes descartados nos ferros velhos e lixões contribuem também para a poluição urbana e degradação do meio-ambiente.

Além da quantidade de veículos nas grandes cidades, Rokosz<sup>12</sup> afirma que o serviço de táxi urbano representa um problema especial para a qualidade do ar pela utilização severa do motor e ao envenenamento catalítico: operação do motor em baixa temperatura, em pequenas corridas, constantes interrupções do uso do veículo numa dada quilometragem comparada aos demais veículos.

Dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) indicam que, entre 1950 a 2000, os habitantes urbanos brasileiros aumentaram de 18,7 a 137,9 milhões, cerca de 640%. Conforme Leite<sup>13</sup>, a rápida saturação das cidades implica em sérios problemas que afetam a qualidade de vida das pessoas: *falta de saneamento, utilização inadequada de recursos naturais, inchaço de periferias, violência, surgimento de favelas, desordem social, trânsito caótico e inferior qualidade do ar.*

A Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (Cetesb)<sup>7</sup>, considera a poluição do ar nos grandes centros urbanos como um dos grandes problemas ambientais da atualidade com grandes conseqüências sobre a saúde das pessoas, em especial, crianças, idosos e portadores de males respiratórios. Numa avaliação das emissões reais entre 114 veículos leves, na cidade de São Paulo, comprovou-se que sete dos veículos eram os mais poluentes em relação à produção de CO, HC, NO<sub>x</sub>, CO<sub>2</sub> e outros indicadores: aldeídos, emissão evaporativa, consumo de combustível.

### 1.3 ESTRUTURA DO TRABALHO

A utilização de extração de fases inativas da superfície de catalisadores automotivos com CO<sub>2</sub> supercrítico ou lixiviação assistida por ultra-som, visando a regeneração, é um tema considerado abrangente e complexo, próprio do conhecimento científico e de sua aplicabilidade.

Neste estudo, a partir de frações envelhecidas de um catalisador retirado do escapamento de um táxi de Salvador – Bahia, com 115 mil km de rodagem, movido à mistura gasolina/etanol produzida pela Petrobras, foram realizados tratamentos da superfície catalítica com extrações com lixiviação assistida por ultra-som ou tratamento com CO<sub>2</sub> supercrítico para avaliar a eficiência desses processos na regeneração de catalisadores automotivos envelhecidos.

Na formulação do problema, alguns aspectos foram adaptados às definições de Marconi e Lakatos <sup>14</sup>.

1. Viabilidade: as etapas de estudo foram desenvolvidas, especialmente, no Laboratório de Catálise e Materiais (Labcat), nos laboratórios do Instituto de Química, da Escola Politécnica da UFBA e da Universidade Estadual de Feira de Santana (UEFS).
2. Relevância: busca de novos conhecimentos sobre catalisador automotivo utilizado em veículo nacional e a possibilidade de sua regeneração.
3. Novidade: conhecimento sobre catalisador envelhecido em veículo movido à gasolina com etanol, utilizado no tráfego de Salvador - BA.
4. Exeqüibilidade: validade pela regeneração de propriedades das frações envelhecidas em comparação com as frações novas de catalisador automotivo.
5. Oportunidade: pretensão de atender aos interesses da área científica sobre o desenvolvimento da tecnologia automotiva.

Na Figura 3, são mostradas as etapas resumidas do trabalho que serviram para comparar a as propriedades das frações envelhecidas (**atividade catalítica**), e das submetidas aos processos de recuperação (**regeneração**), foram desenvolvidas com exemplares de catalisador automotivo utilizados nas condições reais de tráfego urbano.

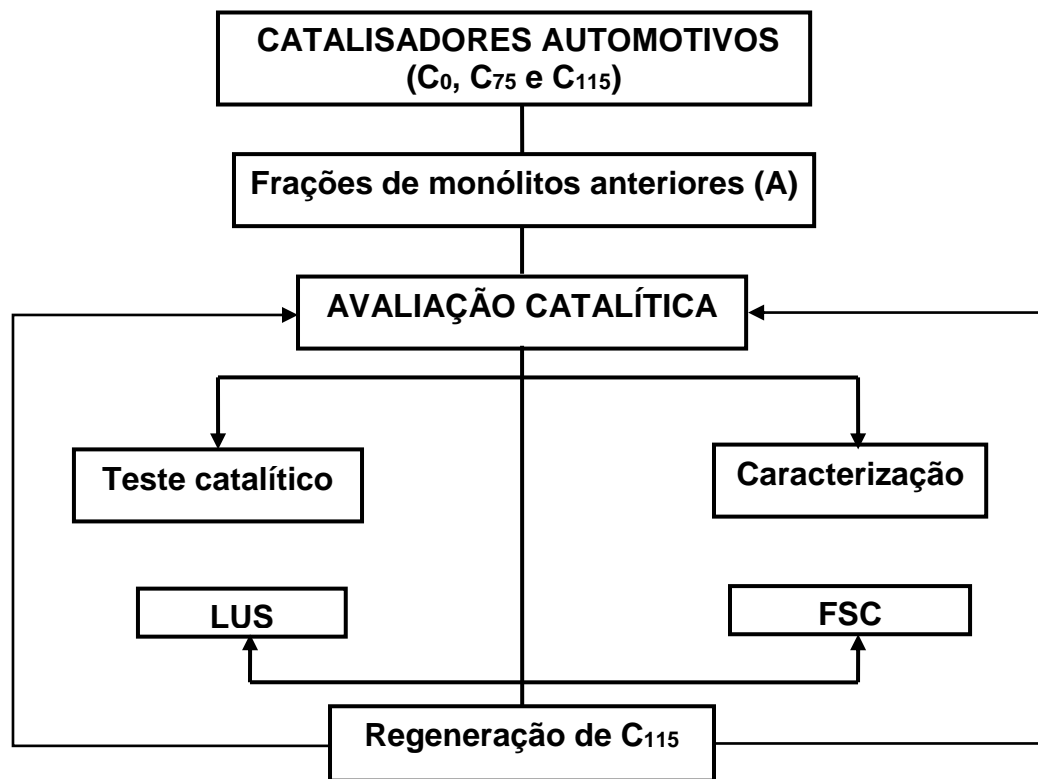


Figura 3. Etapas gerais do trabalho sobre a regeneração de catalisador automotivo envelhecido em uso real.

As propriedades dos catalisadores envelhecidos no veículo, com rodagens de 75 e 115 mil km, foram comparadas com um exemplar sem uso, 0 km, por testes catalíticos e caracterização (**avaliação catalítica**), enquanto que frações do catalisador com 115 mil km foram submetidas a processos de tratamento da superfície catalítica (**regeneração**), utilizando extrações de fases inativas com lixiviação assistida por ultra-som (LUS) ou tratamento com fluido supercrítico de CO<sub>2</sub> (FSC) e, posteriormente, submetidas a testes catalíticos e técnicas de caracterização.

Os corpos de prova foram constituídos das frações do monólito anterior (A), o primeiro monólito que recebe os gases do motor, dos catalisadores automotivos identificados como C<sub>0</sub> (0 km), C<sub>75</sub> (75 mil km) e C<sub>115</sub> (115 mil km).

## 1.4 OBJETIVOS

### 1.4.1 Objetivo geral

Desenvolver métodos alternativos para a regeneração de catalisador automotivo, desativado sob condições reais de tráfego urbano, utilizando processos de extração com CO<sub>2</sub> supercrítico e lixiviação assistida por ultra-som.

### 1.4.2 Objetivos específicos

- Comparar as características de frações do monólito anterior (A), dos catalisadores automotivos C<sub>75</sub> e C<sub>115</sub> da frota soteropolitana de táxi, com as características das frações correspondentes de um exemplar novo, C<sub>0</sub>.
- Caracterizar as formas de desativação do catalisador automotivo.
- Propor metodologias para regenerar as propriedades catalíticas de frações do catalisador C<sub>115</sub> envelhecido em motor de combustão à gasolina com etanol, utilizando lixiviação assistida por ultra-som e extração com CO<sub>2</sub> supercrítico.



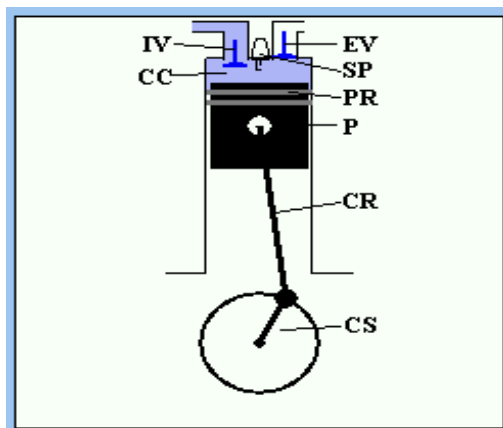
## 2 REVISÃO DA LITERATURA

A discussão sobre o impacto do automóvel para o meio-ambiente requer uma abordagem variada sobre os seguintes componentes: a) **Sistema mecânico** (motor, exaustão e sonda lambda); b) **Sistema de alimentação** (combustível e óleo lubrificante); c) **Sistema catalítico** (substrato monolítico, recobrimento (*washcoat*), metais ativos, promotores e estabilizadores).

### 2.1 SISTEMA MECÂNICO

#### 2.1.1 Motor

Os motores dos automóveis nacionais operam sob o Ciclo Otto, denominação em homenagem ao alemão *Nikolaus Otto* que construiu esse tipo de motor, em 1876. Segundo o Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Mecânica (CDTM)<sup>15</sup>, o cilindro (pistão) de motor ciclo Otto (*four-stroke Otto cycle engine*) opera em “quatro ações” ou “quatro tempos” e utiliza combustíveis leves como gasolina, álcool ou gás natural (Figura 4).



#### Legenda:

- IV: *Intake Valve* (válvula de admissão)
- EV: *Exhaust Valve* (válvula de exaustão)
- P: *Piston* (pistão)
- PR: *Piston Rings* (anéis de pistão)
- CC: *Combustion Chamber* (câmara de combustão)
- CR: *Connection Rod* (haste de conexão)
- CS: *Crank Shaft* (eixo de transmissão)
- SP: *Spark Plug* (vela de ignição)

Figura 4. Composição do cilindro de motor ciclo Otto.

Apesar da denominação “quatro ações”, ou “quatro tempos” - **admissão** (*Intake Stroke*), **compressão** (*Compression Stroke*), **potência** (*Power Stroke*) e **exaustão** (*Exhaust Stroke*) - a mistura ar/combustível se converte nos gases de exaustão veicular pelas etapas termodinâmicas descritas na Figura 5:

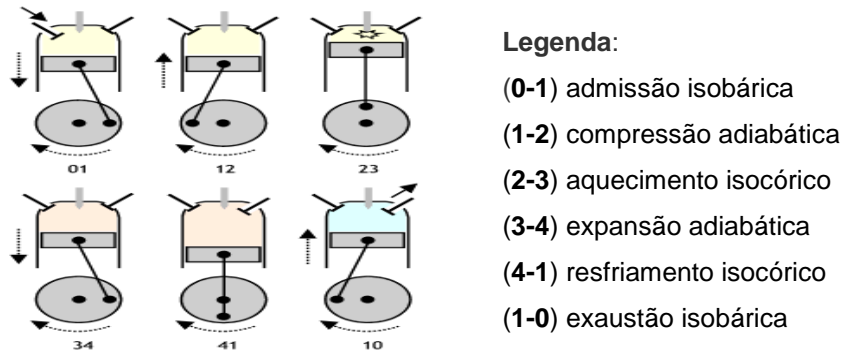


Figura 5. As “quatro ações” de um pistão do motor ciclo Otto<sup>15</sup>.

As etapas **1-2** e **3-4** da Figura 6 são consideradas adiabáticas. A troca térmica com o ambiente se verifica nas etapas **2-3** (calor fornecido,  $+q_{2-3}$ ) e **4-1** (calor cedido,  $-q_{4-1}$ ):

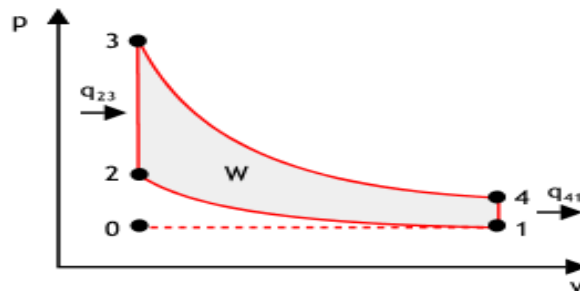


Figura 6. Etapas termodinâmicas do ciclo Otto<sup>15</sup>.

### 2.1.2 Exaustão

A exaustão dos gases dos veículos automotores utiliza de um sistema tecnológico complexo para atender aos seguintes objetivos: liberação eficiente dos gases provenientes da queima de combustível, redução dos ruídos inerentes aos motores de explosão, garantia de maior vida útil ao veículo, economia de combustível e redução da emissão de gases tóxicos.

A obrigatoriedade de manter os veículos regulados, determinada pelo plano de inspeção veicular (PIV), pode contribuir para redução do consumo de combustível, diminuição dos congestionamentos provocados por falhas mecânicas, aumento da segurança e diminuição da poluição atmosférica. O Sifeca<sup>16</sup> considera que a maneira como se utiliza o veículo é um dos indicadores da durabilidade do conversor catalítico e recomenda alguns cuidados aos usuários, não só devido ao preço do equipamento entre R\$ 260,00 e R\$ 3 600,00, a depender da marca e do

modelo do veículo, mas com o catalisador danificado, ou com funcionamento precário, o sistema não opera na transformação dos gases nocivos emitidos.

Para Kaspar, Fornasiero e Hickey<sup>17</sup>, a qualidade do ar depende muito do controle eficaz das emissões gasosas do escapamento veicular. Para os mesmos, o catalisador automotivo é considerado como a tecnologia mais avançada de combate à poluição atmosférica, e a eliminação das emissões automotivas depende da eficiência do TWC instalado logo após o motor, associado ao desempenho da sonda *lambda* (Figura 7):

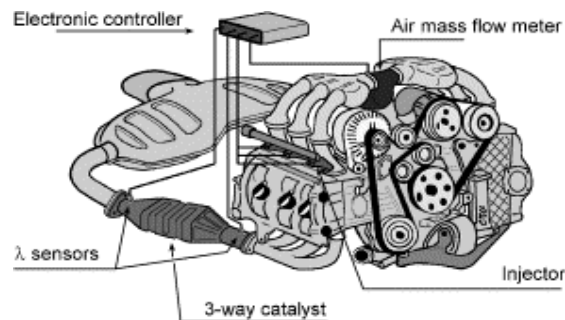


Figura 7. Associação do TWC com sonda *lambda*<sup>17</sup>.

### 2.1.3 Sonda lambda

A sonda lambda ou sensor de oxigênio (Figura 8) mantém a relação ideal de ar/combustível (A/C) e favorece a redução da emissão veicular. É um componente do sistema de injeção eletrônica, instalado na saída dos gases dos novos motores, com a função de detectar continuamente o teor de O<sub>2</sub> nos gases de escape, segundo a NGK/NTK<sup>18</sup>.

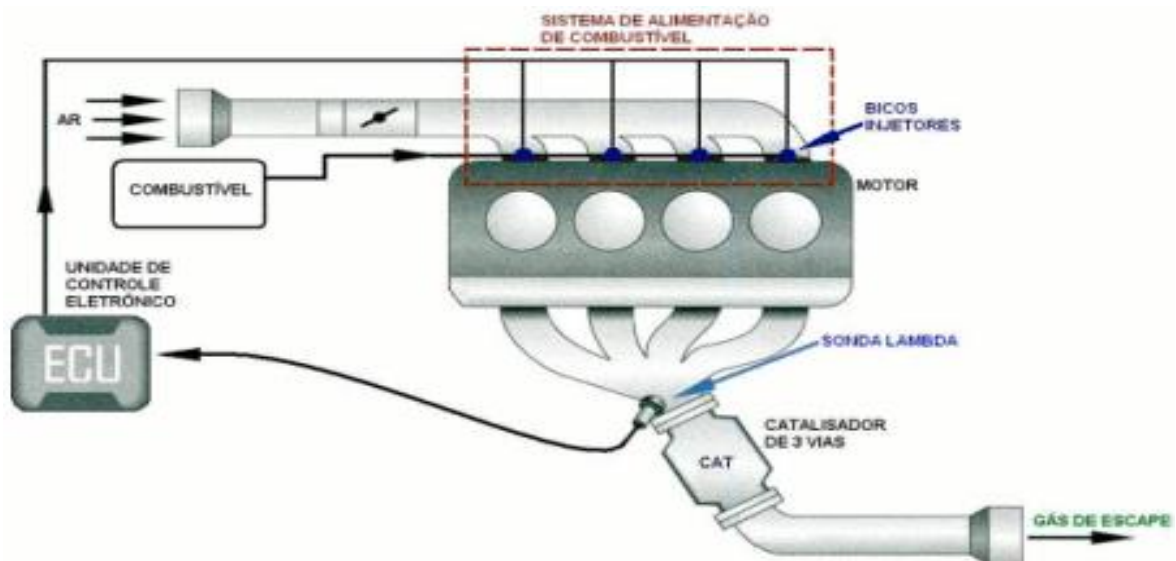


Figura 8. Diagrama de motor com TWC, controle eletrônico e sonda *lambda*<sup>18</sup>.

Quando a mistura queimada está rica (excesso de combustível) ou pobre (excesso de ar), gera um sinal elétrico para a Unidade de Controle Eletrônico (ECU) regular a quantidade injetada de combustível. De acordo com a NGK/NTK<sup>18</sup>, o elemento cerâmico (eletrólito de  $ZrO_2$  ou  $TiO_2$ ) da Sonda Lambda, nas temperaturas superiores a 573 K (300°C), torna-se condutor de íons de oxigênio ( $O^{2-}$ ), que migram entre eletrodos de Pt, gerando diferenças de potencial (ddp) entre 100 a 900 mV:

a) altas concentrações de  $O_2$  nos gases de combustão indicam mistura pobre (*lean condition*): ddp entre 100 e 450 mV;

b) baixas concentrações de  $O_2$  indicam mistura rica (*rich condition*): ddp entre 450 e 900 mV.

O sistema TWC/sonda lambda funciona com eficiência com a mistura ar/combustível (A/C), ou *air/fuel* (A/C), na razão em torno de  $A/C=14,7$ , equivalente ao ponto estequiométrico ( $\lambda = 1$ ) (Figura 9).

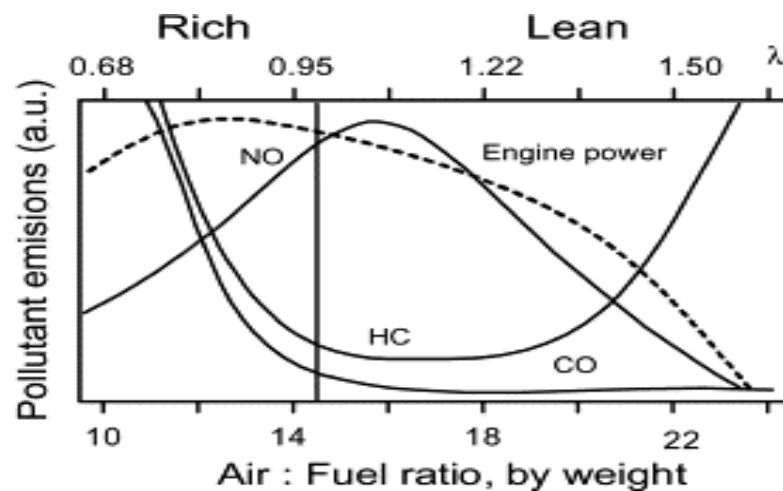


Figura 9. Razão ar/combustível (A/C) na produção de energia de nas emissões de poluentes<sup>17</sup>.

As emissões de CO, HC e  $NO_x$ , nas regiões de potência do motor do ciclo Otto), dependem da estabilidade da chama rica ou pobre <sup>4</sup>:

a) Na estequiometria rica (*rich condition*),  $A/C < 14,7$  e ( $\lambda < 1$ ), devido à queima incompleta da gasolina no ambiente redutor (deficiente de  $O_2$ ), ocasionando maior emissão de CO e HC. A redução da temperatura adiabática de chama provoca menor emissão de  $NO_x$ .

- b) Na condição próxima à estequiométrica,  $A/C \cong 14,7$  ( $\lambda \cong 1$ ), a emissão de  $\text{NO}_x$  é máxima devido a mais alta temperatura adiabática de chama, contudo as emissões de CO e HC são menores.
- c) Na condição estequiométrica,  $A/C = 14,7$  ( $\lambda = 1$ ), reduz um pouco a emissão de  $\text{NO}_x$  devido à temperatura adiabática de chama diminuir pelo calor de vaporização do combustível.
- d) Na estequiometria pobre (*lean condition*),  $A/C > 14,7$  ( $\lambda > 1$ ), devido à combustão quase completa da gasolina (excesso de  $\text{O}_2$ ), as emissões de CO e HC são praticamente eliminadas. A emissão de  $\text{NO}_x$  é também reduzida devido à menor temperatura adiabática de chama.
- e) As operações do motor, em qualquer razão  $A/C$ , emite uma quantidade significativa de  $\text{NO}_x$ , CO e HC para a atmosfera.

## 2.2 SISTEMA DE ALIMENTAÇÃO

### 2.2.1 Combustível

Conforme Sá<sup>19</sup>, a gasolina adequada para os motores de combustão interna de ignição por centelha (Ciclo Otto), deve ter algumas características relacionadas com as funções dos conversores catalíticos: a) Produzir o mínimo de resíduos na combustão para evitar entupimento e danos ao motor; b) Não ser corrosiva para evitar desgastes no motor; c) Não formar quantidade excessiva de poluentes durante a queima para não causar danos ambientais; e d) Oferecer segurança e possuir baixo teor de produtos tóxicos.

O desempenho do motor é influenciado também pelos resíduos que podem formar no tanque, no sistema de injeção, nas válvulas de admissão e/ou na câmara de combustão, derivados das gomas ou substâncias pastosas, insolúveis e de difícil evaporação, presentes na gasolina comum<sup>19</sup>.

De acordo com a Petrobras<sup>20</sup>, a gasolina é obtida da destilação do petróleo, entre 303K (30°C) a 493K (220°C), que produz moléculas de hidrocarbonetos com menor cadeia carbônica (4 a 12 átomos de carbono). Além dos

hidrocarbonetos, a gasolina contém compostos oxigenados e, em baixas concentrações, compostos metálicos, enxofre e compostos de nitrogênio.

Os HC que formam as diferentes frações da gasolina são utilizados de acordo com o funcionamento do motor: frações leves (0 a 20%), na partida a frio do motor; frações médias (20 a 90%), no aquecimento do motor e acelerações; e frações pesadas (90 a 100%), na potência e economia de combustível<sup>19</sup>.

As gasolinas BR (Brasil), baseadas na octanagem e na utilização de aditivos, são dos tipos: comum, *supra*, *premium* e *podium*. As gasolinas comum, *supra* e *premium* são produzidas ainda com alto teor de enxofre em torno de 1000 ppm. A do tipo *podium*, mais nova e menos poluidora, é produzida com 30 ppm desse não-metal<sup>20</sup>. O álcool etílico anidro combustível (AEAC) é o aditivo antidetonante da gasolina BR. O teor de 23% o teor de AEAC na gasolina BR foi estabelecido pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) pela Resolução ANP 36, de 20/11/2006.

Os antidetonantes da gasolina metil-*terc*-butil-éter (MTBE) e chumbo-tetraetila (CTE) foram suprimidos devido à toxicidade, sendo o Brasil um dos primeiros países a retirarem o chumbo das gasolinas automotivas. O chumbo era utilizado para aumentar a octanagem do combustível, mas, por questões ambientais, foi eliminado em 1989. Com o crescimento da preocupação com o meio ambiente, estes compostos foram suprimidos da composição da gasolina principalmente por serem tóxicos, mas por inviabilizar a adoção de catalisadores automotivos e a sonda lambda<sup>20</sup>.

Algumas diferenças entre gasolina e etanol mais utilizados na frota nacional são apresentadas na Tabela 1:

Tabela 1. Características da gasolina e do etanol BR<sup>20</sup>.

<b>Características</b>	<b>Gasolina (22% de etanol)</b>	<b>Etanol</b>
Estequiometria (A/C)	13,8 / 1	8,9 / 1
Octanagem	± 81	± 90
Pressão de vapor	± 38kPa	± 9kPa
Poder calorífico	9600 kcal/kg	6100 kcal/kg
Calor de vaporização	101 kcal/kg	201 kcal/kg
Densidade a 20°C	756 kg/m <sup>3</sup>	810 kg/m <sup>3</sup>

A composição do combustível utilizado nos motores é muito importante para identificar os diferentes contaminantes que afetam o meio ambiente. Quando se pretende controlar as emissões automotivas, as regiões que adotam os combustíveis oxigenados devem se preocupar com a presença na atmosfera urbana de álcoois, aldeídos e ácidos carboxílicos. Os carros movidos com combustíveis oxigenados, como os álcoois, produzem quantidade menor de emissões de muitos poluentes (CO, alcenos, aromáticos e particulados), quando comparados a combustíveis como gasolina pura ou óleo diesel. Em maior escala, a redução no O<sub>3</sub> urbano resultante de menores emissões de CO e HC reativos, seria compensada por aumento no ar da quantidade de aldeídos e álcoois vaporizados e de aldeídos, como formaldeído e acetaldeído<sup>21</sup>.

Os catalisadores contendo 4% Cu; 2% Cr; 0,1% Pt; e 4% Mn (% em massa) suportados em alumina, submetidos a um fluxo gasoso (0,1% etanol, ou 0,025% de acetaldeído (CH<sub>3</sub>CHO) e 1% de O<sub>2</sub> em nitrogênio, % em volume), comprovaram uma produção de acetaldeído, CO e CO<sub>2</sub> como os principais compostos de carbono produzidos pela oxidação do etanol, enquanto CO<sub>2</sub> foi o produto principal da oxidação do acetaldeído. Registros anteriores indicavam que carros movidos a álcool produziam altas emissões de aldeídos (principalmente, formaldeído (HCHO) e acetaldeído) em relação aos veículos abastecidos com gasolina. Para McCabe e Mitchell<sup>22</sup>, as emissões de etanol vaporizado são maiores no início da operação do motor (a frio) quando a relação ar/combustível está na condição rica para favorecer a dirigibilidade.

### 2.2.2 Óleo lubrificante

O óleo lubrificante do motor tem por finalidade principal reduzir o atrito e evitar o desgaste das partes do pistão. Outras funções que o óleo desempenha são: proteção contra a corrosão, refrigeração do equipamento, manutenção do fluxo em boas condições e, remoção dos resíduos da combustão, dispersando-os no óleo<sup>20</sup>.

Os óleos básicos utilizados nos lubrificantes produzidos pela Petrobras<sup>20</sup> são: a) *Minerais*: são misturas de produtos parafínicos, aromáticos e naftênicos obtidos através do refino do petróleo; b) *Sintéticos*: são produzidos através de reações químicas de polimerização para obtenção de produtos mais puros com propriedades físico-químicas adequadas às funções lubrificantes; c) *Semi-sintéticos*:

são misturas em proporções variáveis de básicos minerais e sintéticos, buscando reunir as melhores propriedades de cada tipo.

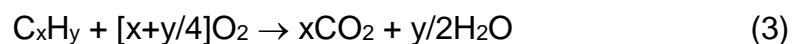
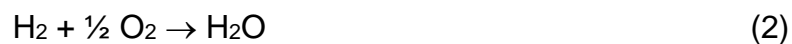
No Anexo-A, são mostrados os tipos e propriedades de aditivos dos óleos lubrificantes produzidos pela Petrobras<sup>20</sup>. A lista inclui uma variedade de produtos químicos, tais como, sulfonatos de Ca, Na ou Ba; salicilatos de Ca, Ba ou Mg, compostos orgânicos de S e P, clorados e ditiofosfato de Zn, etc.

### 2.3 SISTEMA CATALÍTICO

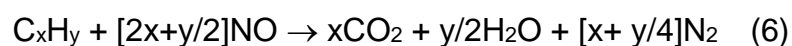
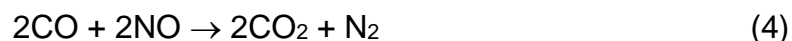
Enquanto que o processo de redução catalítica seletiva (*selective catalytic reduction, SCR*) se baseia na redução de  $\text{NO}_x$  com  $\text{NH}_3$  em excesso de oxigênio, a redução catalítica não seletiva (*non-selective catalytic reduction, NSCR*) tem a tecnologia dos motores ciclo Otto como um dos mais importantes exemplos, pela concentração baixa de oxigênio nas emissões dos veículos à gasolina. O aumento da proporção do ar favorece a condição oxidante do sistema, tornando o catalisador automotivo deficiente para eliminar os  $\text{NO}_x$ . Há necessidade de controlar a relação A/C para que seja mantida a estequiometria entre os oxidantes ( $\text{NO}_x$  e  $\text{O}_2$ ) e redutores (HC e CO)<sup>23</sup>.

Para Birgersson<sup>24</sup>, as possíveis reações catalisadas pelos sítios metálicos do TWC, nas condições ricas e pobres de A/C, são:

#### *Reações de oxidação de HC e CO com Pt/Pd ( $\lambda < 1$ )*



#### *Reações de redução de $\text{NO}_x$ com Rh ( $\lambda > 1$ )*





Nakajima<sup>25</sup> afirma que os monólitos são os mais indicados para os processos de controle da poluição atmosférica. O reator monolítico com o fluxo paralelo é mais apropriado para reduzir a pressão através do leito catalítico, além de resistente à abrasão.

Considera-se o conversor automotivo apenas como uma tecnologia disponível para atender os padrões legais cada vez mais exigentes para o controle da emissão automotiva. Os catalisadores dos tipos Pt-Pd-Rh devem ser utilizados com certas limitações: gasolina sem o aditivo com chumbo e uma relação A/C sem flutuações. Segundo Iwamoto e Hamada<sup>26</sup>, a tecnologia carecia de um sistema que mantivesse uma relação A/C equilibrada entre as condições pobre e rica, situação difícil pela quantidade de O<sub>2</sub> disponível durante a operação do conversor.

O ródio (Rh) é reconhecido como o metal que catalisa a redução de NO a N<sub>2</sub> nos conversores automotivos com monólito cerâmico ou metálico. Exibe excelente atividade e seletividade na redução de NO e são necessárias apenas pequenas quantidades como metal ativo. De acordo com Rahkmaa e Salmi<sup>27</sup>, a platina (Pt) não se mostra tão efetiva quanto o Rh na redução de NO, na presença de SO<sub>2</sub> e em altas concentrações de CO, nas proximidades da razão estequiométrica A/C.

A necessidade de sistemas catalíticos mais eficientes para reduzir os efeitos das emissões poluentes no ambiente, devido ao aumento do número dos automóveis, determinou o desenvolvimento de uma melhor tecnologia dos motores e dos conversores automotivos, catalíticos. O avanço dessa tecnologia determinou que o sistema catalítico de abatimento das emissões veiculares seja considerado, por Farrauto e Heck<sup>28</sup>, como o “coração” do controle da poluição urbana.

Shelef e McCabe<sup>29</sup> consideram a tecnologia que une catalisadores e veículos como a área de maior desenvolvimento da catálise heterogênea, nas últimas décadas. Farrauto e Heck<sup>28</sup> destacam que os sistemas catalíticos, para abatimento dos poluentes das emissões antropogênicas, eram praticamente inexistentes, antes de 1976, mas atualmente é um negócio mundial de vários bilhões de dólares.

A discussão sobre o controle das emissões dos motores iniciou por volta de 1909m mas somente em 1970, foi aprovada uma legislação específica, nos Estados Unidos sobre a qualidade do ar (*Clean Air Act*) e as legislações mundiais

sobre a qualidade do ar se tornaram mais exigentes com o avanço da tecnologia automotiva<sup>4</sup> (Tabela 2).

Tabela 2. Inovações na tecnologia dos catalisadores automotivos<sup>4</sup>.

Geração	Período	Tipos de reação	Inovações	Observações
1 <sup>a</sup> .	1976-79	Oxidação de CO Oxidação de HC	Pt:Pd (2,5:1%)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Alto custo
2 <sup>a</sup> .	1979-86	Oxidação de CO Oxidação de HC Redução de NOx	Pt:Rh (5:1%), 10-20% CeO <sub>2</sub> 1-2% La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , BaO ou ZrO <sub>2</sub>	Sensor <i>lambda</i> Alto custo
3 <sup>a</sup> .	1986-92	Oxidação de CO Oxidação de HC Redução de NOx	Mudanças no monólito Redução dos efeitos térmicos e químicos	Desativação por P e S. Interação Rh- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
4 <sup>a</sup> .	1994-	Oxidação de CO Oxidação de HC Redução de NOx	Pd em substituição a Pt e/ou Rh (Pd/Rh e Pt/Pd)	Menor custo

As condições de alta atividade, alta seletividade e vida longa são necessárias para a eficiência dos catalisadores nos processos de controle da poluição. Segundo Campanati, Fornasari e Vaccari<sup>30</sup>, o catalisador ótimo é aquele que fornece uma combinação de propriedades (atividade, seletividade, durabilidade, facilidade de regeneração e livre de toxicidade) e um custo aceitável.

O conversor automotivo é constituído internamente das seguintes partes: substrato monolítico, recobrimento (*washcoat*), metais ativos, promotores e estabilizadores. No Anexo-B, estão resumidas as características mais comuns dos componentes de um catalisador automotivo.

### 2.3.1 Substrato monolítico

Os catalisadores particulados foram substituídos por catalisadores com substrato de monólito (do grego *monolithos*: formado por só pedra, pedra de grandes dimensões) pela vantagem que este oferece na relação entre tamanho do catalisador e queda de pressão.

Os monólitos são considerados como o principal suporte catalítico para vários controles da poluição do ar: eliminação dos NO<sub>x</sub> das fontes móveis ou fixas, controle da emissão automotiva, filtro de particulado diesel, controle de emissão estacionária, filtro na fundição de metal, armazenagem de gás natural, purificação de

ar de ambiente interno, abatimento de  $O_3$  troposférico, combustão catalítica, recuperação industrial de calor, ultra-filtração, suporte catalítico para processos químicos, e filtração da água<sup>31</sup>.

Segundo Kapteijn<sup>32</sup>, os monólitos são formados com óxidos inorgânicos ou metais, numa estrutura unitária, na forma de colméia, com canais (celas) iguais, paralelos e formatos comuns: quadrado, sinuoso, triangular, circular e hexagonal (Figura 10). Os monólitos cerâmico e metálico são os mais utilizados como suportes do recobrimento catalítico (*catalytic washcoat*), em várias áreas. Os monólitos de cordierita, com 300 a 400 celas/pol<sup>2</sup>, em várias geometrias, têm se mantido há décadas como um dos principais suportes catalíticos estruturados.

Para Funabiki, Yamada e Kayano<sup>33</sup>, o substrato monolítico mais utilizado nos veículos automotores é de cordierita sintética ( $2MgO.2Al_2O_3.5SiO_2$  ou  $Mg_2Al_4Si_5O_{16}$ ), sendo possível obter monólitos com 9 a 600celas/pol<sup>2</sup> nas dimensões: 11 pol. (27,94cm) de diâmetro x 7 pol. (17,78cm) de comprimento.

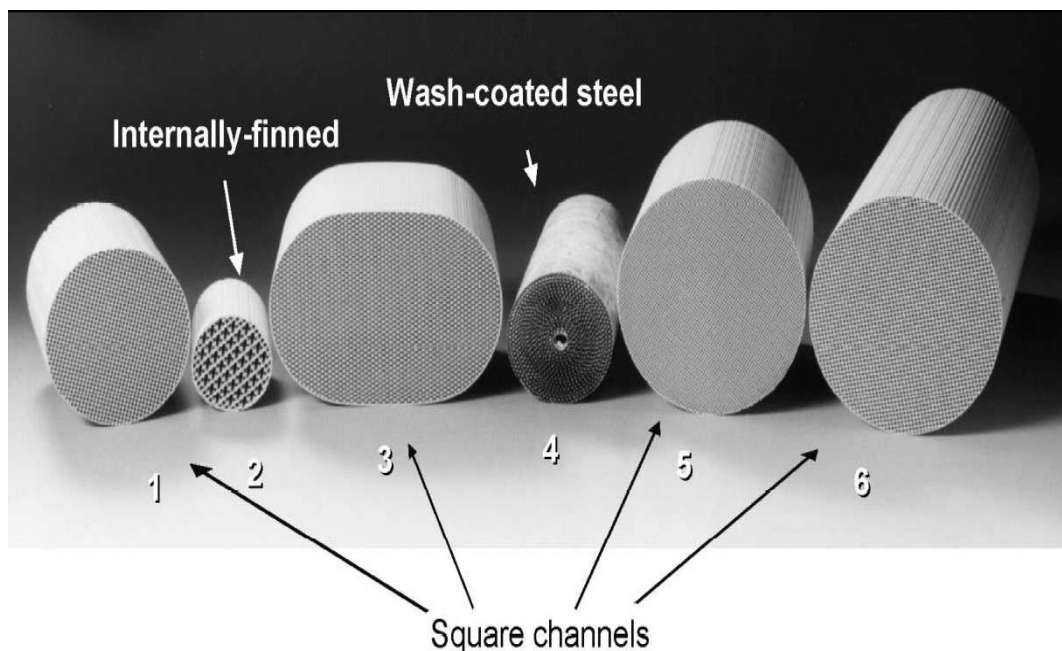


Figura 10. Diversos tipos de monólitos. Estruturas com canais quadrados de cordierita (1, 3, 5, 6), canais internos com dobras (2), e metálico (aço) suportado (4)<sup>32</sup>.

As formas dos canais dos monólitos podem ser também diferentes: quadrada, cilíndrica, hexagonal ou triangular. Williams<sup>31</sup> destaca que o tipo cerâmico com canais quadrados, comuns aos sistemas automotivos, apresenta grande quantidade de canais numa pequena área: 400 celas/pol<sup>2</sup>. Os monólitos

circulares e ovais são mais utilizados nos automóveis, enquanto que os quadrados são empregados nas fontes estacionárias. Os monólitos com grande diâmetro são encontrados nos veículos pesados, e ainda com maiores dimensões, nas fontes estacionárias (Figura 11).

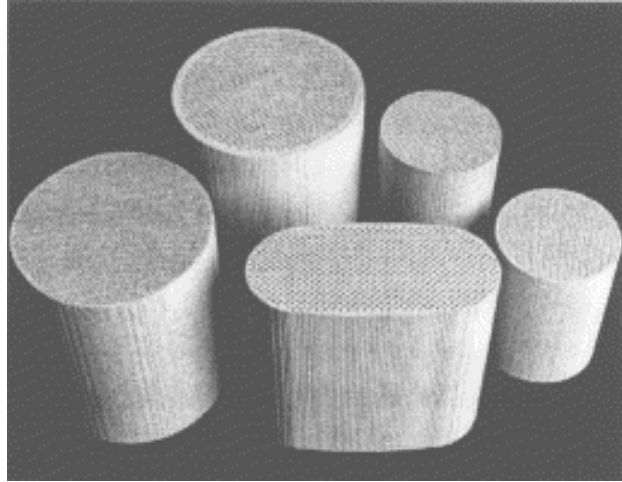


Figura 11. Formatos mais comuns de monólitos<sup>31</sup>.

Embora o monólito de cordierita tenha se mantido durante décadas como o principal suporte catalítico para várias aplicações, Funabiki, Yamada e Kayano<sup>33</sup> afirmam que o monólito metálico da liga Fe-Cr-Al, embora mais caro, tem ampliado seu uso devidos aos aspectos que melhoram o aquecimento e diminuem a perda de carga (*backpressure*):

- a) paredes finas favorecem a área superficial e ampliam a área frontal;
- b) melhor condutividade térmica e menor capacidade calorífica;
- c) alta resistência mecânica.

### 2.3.2 Recobrimento catalítico (*washcoat*)

Segundo Heck e Farrauto<sup>4</sup>, os monólitos cerâmicos, por apresentarem poros grandes e áreas superficiais pequenas (p.ex., 0,3 m<sup>2</sup>/g), necessitam recobrimentos catalíticos de grande área superficial sobre as paredes dos canais: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> e combinações Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>.

A camada do *washcoat* tem uma espessura entre 20-60µm e tem uma área superficial entre 50-200m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, que diminui a resistência difusional e favorece os gases entrarem em contato total com os sítios ativos.

O recobrimento catalítico constitui cerca de 20% da massa total do monólito e o mais utilizado é com a  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  de alta área superficial (100 – 200m<sup>2</sup>/g), impregnada com metais ativos: Pt, Rh, Pd, Fe, Ni, CuO, PdO, CoO etc.

A cordierita sintética utilizada nos monólitos apresenta uma baixa área superficial, em torno de 0,5m<sup>2</sup>/g. Áreas superficiais maiores que 255m<sup>2</sup>/g podem ser obtidas com argilas e silicatos naturais tratadas com ácidos orgânicos e inorgânicos. Segundo Shigapov<sup>34</sup>, o tratamento ácido aumenta a área específica pela remoção de íons Al e Mg do silicato e a geração de sílica amorfa na superfície da cordierita.

A incorporação de componentes catalíticos pode ser realizada pela adição aos ingredientes do monólito, na fase de preparação (mássicos), ou pela deposição da fase ativa, na forma de solução, sobre as paredes do monólito (impregnados). Campanati, Fornasari e Vaccari<sup>30</sup> defendem que a impregnação pode ser feita durante a etapa de recobrimento ou após o recobrimento, com técnicas de impregnação, adsorção ou troca iônica, precipitação ou co-precipitação, deposição por precipitação, sol-gel, imersão em sedimento, e cristalização *in situ*.

### 2.3.3 Metais nobres

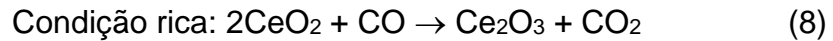
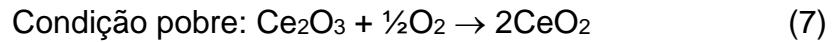
As combinações Pt/Rh, Pd/Rh ou Pt/Pd/Rh foram testadas nas diferentes gerações de TWC. A quantidade de material ativo impregnado no recobrimento fica em torno de 1 a 2% em massa do *washcoat*. Funabiki, Yamada e Kayano<sup>33</sup> afirmam que, mesmo em pequena quantidade, e em qualquer combinação com outro metal nobre Pt ou Pd, o Rh promove alta conversão dos NO<sub>x</sub>, sendo um elemento essencial no TWC atual. As emissões de CO e HC são eliminadas com a combinação de Pd e Pt.

Para Johnson Matthey<sup>35</sup>, o zoneamento não uniforme dos metais preciosos pode afetar as características e a eficiência dos TWCs ao longo dos canais monolíticos.

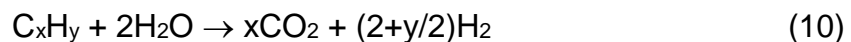
### 2.3.4 Promotores

A tecnologia de incorporação de CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> é considerada como o principal melhoramento em termos de eficiência e durabilidade dos TWC. Para Kaspar, Fornasiero e Hickey<sup>17</sup>, algumas limitações ainda são inerentes ao sistema: pouca atividade em temperatura baixa (*light-off*) e o controle da relação A/C.

Conforme Birgersson<sup>36</sup>, os óxidos de Ce, Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e CeO<sub>2</sub>, constituem cerca de 30% do recobrimento catalítico, com função dupla de armazenar oxigênio no ambiente oxidante ou de liberar oxigênio no ambiente redutor (*oxygen storage capacity*, OSC), a depender da condição de exaustão pobre ou rica da relação A/C:



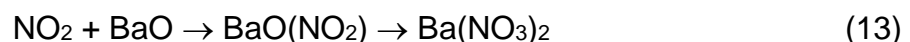
O Ce forma sítios ativos na interface dos metais ativos e CeO<sub>2</sub>, mantém a dispersão dos metais, melhorando o desempenho do TWC na remoção de CO, HC e NO<sub>x</sub>. Na condição rica, Ce promove a reação de CO na presença de H<sub>2</sub>O:



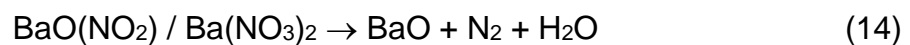
### 2.3.5 Estabilizadores

Para maior estabilidade térmica da  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nas temperaturas elevadas do TWC, são utilizados os óxidos: ZrO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e/ou BaO<sup>36</sup>. O óxido de Zr estabiliza a céria a alumina e aumenta a capacidade de armazenamento de oxigênio (*oxygen storage capacity*, OSC) da céria. O óxido de La ou Ba estabiliza a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e armazena NO<sub>x</sub> a depender das condições de  $\lambda$  empregadas:

- para  $\lambda > 1$ :



- para  $\lambda < 1$ :



## 2.4 DESATIVAÇÃO DE CATALISADOR AUTOMOTIVO

De acordo com Bartholomew<sup>37</sup>, as principais formas de desativação de catalisadores automotivos são: (a) envenenamento; (b) deposição de fuligem; (c) degradação térmica; (d) formação e transporte de vapor de água; (e) reações vapor-sólido e/ou sólido-sólido; e (f) atrito/erosão. Essas causas podem ser agrupadas em três grandes classes de desativação: térmica, química e mecânica. Os tipos (a), (d) e (e) são considerados como de natureza química; (c), de natureza térmica; (b) e (f), de natureza mecânica, associada ao atrito e/ou erosão causado pelo fluxo aquecido dos gases e pela forma de condução do veículo.

### 2.4.1 Desativação térmica

A desativação térmica é associada principalmente à degradação térmica do conversor com o tempo e a exposição a altas temperaturas, acima de 1073K (800°C), sob condições oxidantes e redutoras.

De acordo com as análises de um conversor automotivo envelhecido, com 56 mil milhas de rodagem, realizadas por Beck, Sommers e Dimaggio<sup>38</sup>, ocorre maior desativação da parte frontal da peça. Sob condições estequiométricas, a perda de atividade na oxidação de HC foi atribuída ao envenenamento causado por P e Zn, enquanto que a maior deterioração das atividades catalíticas, nas conversões de CO e NO<sub>x</sub>, é atribuída à desativação térmica.

A temperatura de operação do catalisador automotivo, que varia na faixa de 20–850°C, afeta o substrato e os metais ativos (Pt e Rh). Ocorrem mudanças cristalográficas dos constituintes do substrato, interações entre substrato e metais ativos, ligações, sinterização e outras induções térmicas que resultam na diminuição do número de sítios ativos no catalisador e, conseqüentemente, na redução de sua atividade. As mudanças térmicas a abrasão promovem perdas mecânicas de materiais particulados através do fluxo de gás da descarga. Segundo Angelidis e Papadakis<sup>39</sup>, a desativação térmica normalmente é irreversível, embora seja possível uma redispersão metálica na superfície sinterizada.

O ródio (Rh) é um componente crítico dos catalisadores automotivos, particularmente, em relação aos NO<sub>x</sub> e conversão de CO nas relações de ar-combustível (A/C) ricas e estequiométricas. Catalisadores de Rh suportado em

CeO<sub>2</sub> foram ativos para a redução de NO<sub>x</sub> e oxidação de CO, mas podem ser desativados facilmente em altas temperaturas de envelhecimento. A causa da desativação é motivada pela sinterização de CeO<sub>2</sub>. A incorporação de ZrO<sub>2</sub> em CeO<sub>2</sub> promove um aumento na durabilidade térmica em termos da capacidade de armazenamento de oxigênio (OSC). Muraki e Zhang<sup>40</sup> afirmam que Rh/CeO<sub>2</sub> novo mostrou atividade de redução excelente para NO<sub>x</sub> no teste de modelo de gás, mas desativou significativamente por envelhecimento térmico. A utilização do óxido misto CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> como suporte de Rh provou que esse óxido misto é um material essencial no TWC atual.

As conversões de CO, NO e HC da exaustão de TWC foram comparadas através dos envelhecimentos cíclico e térmico e comprovaram que a desativação foi maior no último modo. Nas investigações dos dois tipos de desativação foram utilizadas diferentes técnicas físicas (microscopia, TPR, TPD e IR). Para Rohé e Pitchon<sup>41</sup>, essas técnicas evidenciaram composições diferentes entre os TWCs envelhecidos e novos.

A compreensão da importância relativa dos diferentes fenômenos de desativação é dificultada pela variabilidade das condições de reação e métodos de preparação do TWC. Segundo Kaspar, Fornasiero e Hickey<sup>17</sup>, quando os metais nobres são suportados sobre óxidos mistos de CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> e envelhecidos a altas temperaturas sob condição redox, pode ocorrer aprisionamento de Pd e Rh nos poros do suporte, enquanto não acontece isto com Pt.

O envenenamento contribui para a desativação pela quilometragem rodada, qualidade do combustível e do óleo lubrificante, enquanto que a sinterização dos metais nobres conduz ao decréscimo do número de sítios ativos que é a rota principal da desativação de TWC. Outras rotas que podem contribuir para a desativação são indicadas pelos autores: (i) sinterização do promotor de armazenamento de oxigênio que conduz a perda dessa capacidade e, possivelmente, aprisionamento dos metais nobres; (ii) sinterização da Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e, mais importante, desativação do Rh devido à migração de Rh<sup>3+</sup> na rede da alumina<sup>17</sup>.

Foi observado pelo tratamento térmico, sob atmosferas de envelhecimento oxidante e redutor de catalisador automotivo tipo Pd/Rh, um forte efeito na área superficial, na atividade catalítica e nos estados químicos dos metais. A atividade catalítica se tornou maior quando o envelhecimento ocorreu na atmosfera redutora. A desativação térmica do catalisador foi devido ao colapso da



área superficial, a sinterização das partículas de Rh, as transições de fase do material suporte e os metais ativos encapsulados pelo *washcoat*, que é observado com um decréscimo da atividade catalítica, segundo Lassi<sup>42</sup>.

As temperaturas acima de 700°C são apontadas como favoráveis à formação de CePO<sub>4</sub> nas condições ricas de A/C (excesso de combustível). Nos testes de laboratório, foi observado que não existe diferença entre o tipo e a quantidade de CePO<sub>4</sub> produzidos por impregnação de CeO<sub>2</sub> com Pt, Pd ou Rh. O CePO<sub>4</sub> é produzido tanto por reação com vapores de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) ou por reação com outros tipos de compostos de P depositados sobre o catalisador (p.ex., fosfatos de Al e Zn). De acordo com Xu<sup>43</sup>, os resultados levaram a evidenciar que o decréscimo na capacidade de armazenamento de oxigênio está associado com a conversão irreversível de CeO<sub>2</sub> a CePO<sub>4</sub>.

Kallinen, Suopanki e Härkönen<sup>44</sup> afirmam que a conversão das emissões pelos TWC deveria iniciar imediatamente após ligar o motor e o catalisador deveria ser adaptado o mais próximo do motor. A temperatura inicial seria aumentada imediatamente, mas o catalisador estaria mais tempo submetido a altas temperaturas que provocariam também maior desativação. Um catalisador automotivo (TWC) envelhecido em laboratório foi caracterizado com medidas de área superficial (método BET), dispersão (quimissorção por CO), tamanho da partícula (quimissorção por CO) e capacidade de armazenamento de oxigênio (troca entre CO–O<sub>2</sub>). Entretanto, na utilização do veículo, sob condições reais, o catalisador fica exposto a condições variáveis de temperatura e estequiometrias oxidantes e redutoras. Desse modo, a simulação em laboratório não consegue repetir essas mesmas condições transientes de utilização do veículo.

Larese<sup>45</sup> estudou o efeito da temperatura de calcinação, a 873 e 1273 K, sobre o armazenamento de oxigênio e sobre o sistema CeO<sub>2</sub>: Ce<sub>0,8</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub>, deliberadamente contaminado por P, após a calcinação no ar, e comprovou a presença de CePO<sub>4</sub>, apontado como a principal causa de desativação do TWC. A superfície de CePO<sub>4</sub> sofreu sinterização a 1273 K, descobrindo parcialmente as superfícies de CeO<sub>2</sub> e Ce<sub>0,8</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub>, provocando maior recuperação da capacidade de armazenamento comparada com 873 K. A incorporação do P causou maior efeito nas propriedades do CeO<sub>2</sub> do que para Ce<sub>0,8</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub>, este considerado como excelente no armazenamento de oxigênio nas aplicações automotivas e mais resistente ao envenenamento pelo P.

Num estudo em banco de provas, foi comprovada que a desativação de catalisadores automotivos é um processo complexo que envolve um conjunto de fatores, sendo a alta temperatura como um dos fatores mais nocivos que provoca diminuição na área ativa do catalisador, promove a sinterização e/ou aprisionamento dos metais nobres, volatilização do Pd e menor adesão da fase ativa no suporte da cordierita. Para Zotin<sup>46</sup>, os conseqüentes deslocamento e perda do material catalítico comprometeram a atividade catalítica do catalisador testado. Observou-se que a desativação química por P e S, não foi tão importante quanto a desativação térmica.

Nos testes com um grupo de catalisadores automotivos, foram comprovadas que as causas da desativação catalítica são combinações de efeitos térmicos, químicos e, às vezes, mecânicos. As causas principais de desativação catalítica foram investigadas: (a) sinterização do metal nobre; (b) perda do *washcoat* devido a efeitos térmicos e a abrasão; (c) contaminação pelo enxofre; (d) contaminação pelo óleo lubrificante; e (e) sinterização acentuada do catalisador. Ainda de acordo com Zotin<sup>47</sup>, os problemas da sinterização e da contaminação química permitiram simular diferentes operações deficientes do motor por contaminações do S e do óleo lubrificante.

A caracterização por análises de DRX, espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de transmissão e área específica de sistemas  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ , comprovaram que o precursor  $\text{Ce}^{4+}$  não favoreceu a estabilidade térmica nas condições do estudo: 1173K (900°C) por cinco dias com taxa de aquecimento 10°C/min. Observaram-se modificações na estrutura cristalina do sistema  $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ , com segregação das fases  $\text{CeO}_2$  e  $\text{ZrO}_2$ , levando a perda significativa da área específica. Letichevsky<sup>48</sup> destaca que a amostra obtida através do precursor  $\text{Ce}^{3+}$  indicou que nanopartículas de  $\text{ZrO}_2$  limitam a sinterização de partículas isoladas de  $\text{CeO}_2$ .

No início da operação do motor, a temperatura alcança de 573 a 773K (300 a 400°C), mas nas condições de tráfego chega a 1273K (1000°C). Conforme Birgersson<sup>36</sup>, a grande preocupação é que, nas temperaturas baixas, a maioria dos poluentes é formada devido à temperatura do TWC não ter alcançado o valor mínimo para iniciar as reações de abatimento dos gases veiculares (*light-off temperature*).

Para Zhao, Chan e Ljungström<sup>49</sup>, a caracterização das superfícies catalíticas mostrou que, devido às altas temperaturas na utilização normal dos veículos, a diminuição de áreas superficiais do *washcoat* e dos metais ativos foram as principais causas da desativação. Foi comprovado também envenenamento químico pelas detecções nas superfícies de P, Pb, S e Ca.

#### 2.4.2 Desativação química

A desativação química é geralmente associada ao envenenamento e/ou ao bloqueio da superfície catalítica. Enquanto os conversores automotivos estavam sendo projetados e desenvolvidos, o envenenamento desses sistemas se tornava uma preocupação muito importante nesses projetos.

O perfil de penetração do veneno e o desempenho de conversão de um monólito, em função do tempo de exposição ao veneno, foram estudados por Oh e Cavendish<sup>50</sup>. Por um modelo matemático, os autores sugerem que o desempenho de aquecimento de um monólito, sob condições de envenenamento, pode ser aumentado pelo aumento da espessura do *washcoat*, pelo aumento da área superficial BET, pelo decréscimo da espessura da parede, pelo aumento no carregamento de metal nobre ou pela otimização do volume do monólito.

Um novo sistema de TWC, consistindo de um catalisador de Pd como seção de entrada e outro de Pt/Rh como seção saída, foi testado por Wu e Hammeris<sup>51</sup>. O sistema Pd/TWC ofereceu aumento na resistência térmica, desempenho em baixa temperatura, e redução de custos com metais preciosos. Os custos de fabricação de um sistema catalítico de duas partes, a resistência ao veneno e durabilidade no veículo precisariam ser resolvidos. O sistema Pd/TWC se baseou num conceito de que a atividade da porção de saída pode ser protegida de um dano térmico pelos restos ativos da porção de entrada.

Em estudos de laboratório, foi investigada a desativação de catalisadores automotivos monolíticos de três vias de Pt-Rh por contaminantes derivados de óleos de motor: fósforo (P) e zinco (Zn). Constatou-se que a combustão do isooctano, com excesso de dez vezes do aditivo dialquilditiofosfato de zinco (ZDP) de óleo lubrificante, diminuiu substancialmente as conversões de três vias quando comparado aos níveis de consumo do óleo normal. Nas elevadas temperaturas da descarga (>800°C), o maior produto sobre o catalisador foi fosfato de alumínio (AlPO<sub>4</sub>) quimicamente inerte. O bloqueio físico de sítios ativos, pelos altos níveis de

retenção de P, é postulado como um mecanismo da desativação catalítica por excessivo consumo de óleo. A presença de traços de metais alcalinos terrosos (p.ex., Ca, Mg e Ba) é apontada como para reduzir a quantidade de P derivado do ZDP retido pelo catalisador e para melhorar a conversão de hidrocarboneto (HC), como um resultado da formação de fosfatos estáveis. Desta forma, Williamson<sup>52</sup> destaca que TWC contendo carga de metais nobres e com alto teor de Rh comprovaram menor sensibilidade ao fósforo de óleos. Os efeitos individuais de P e Zn sobre os TWC são pequenos quando comparados com as presenças de P e Zn derivados do ZDP.

Angelidis e Sklavounos<sup>53</sup>, utilizando análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EED), comprovaram que os principais contaminantes do TWC, Ca, P, S, Pb, Fe e Zn, a depender do tempo de utilização, apresentam um efeito cumulativo, com decréscimo longitudinal, em maior quantidade na superfície do *washcoat*. A acumulação é mais como sujeira do que como veneno, sendo que a contribuição principal deles advém do óleo do motor.

De acordo Angelidis e Papadakis<sup>39</sup>, o envenenamento resulta das presenças de Pb, Zn, Ca, P, S, Si, outros compostos metálicos e materiais carbonáceos. Em relação ao mecanismo ativo, os autores indicam três tipos de envenenamento: a) envenenamento químico (os venenos interagem quimicamente com o substrato ou os metais ativos); b) envenenamento físico (os venenos agem principalmente como fuligem entupindo os poros do substrato); e c) inibição (instantâneo e ativo durante o período de tempo no qual o veneno está presente dentro do fluxo de gás da descarga).

Os vários venenos têm uma afinidade grande com os componentes do catalisador e acumulam na superfície do catalisador, a depender da temperatura, principalmente, nas operações a baixa temperatura. Os principais venenos são: Pb e S que se originam principalmente do combustível; P, Zn e Ca dos lubrificantes; e combinações metálicas (Fe, Ni, Cu e Cr) das partes metálicas do motor e sistema da descarga de gás. Estudos de micro e macro distribuição de venenos mostraram que a quantidade principal é acumulada na superfície externa do substrato, enquanto estudos de distribuição axiais mostraram acumulação mais alta na zona periférica da descarga de gases<sup>39</sup>.

A influência da adição de diferentes teores de CeO<sub>2</sub> (céria) sobre catalisador do tipo Pd/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, foi investigada na oxidação do metano por técnicas de DRX, TPR, método BET, testes de dispersão por desidrogenação do ciclohexano e oxidação parcial do metano. A estabilidade do catalisador dependeu fortemente da quantidade de céria. Para Feio<sup>54</sup>, a alta estabilidade com teores  $\geq 12\%$  de CeO<sub>2</sub> foi atribuída à presença de nanocristais de céria, que opera como Ce<sup>4+</sup>/Ce<sup>3+</sup>, com a transferência de oxigênio para a superfície do metal, nas condições fortemente oxidantes (*lean-burn*).

Conversores automotivos usados em veículos semelhantes, com quilometragens diferentes, foram comparados com exemplares novos, e caracterizados por DRS, TPR, adsorção de N<sub>2</sub> e fluorescência de raios-X de reflexão total (FRXFT). Nos experimentos realizados por Granados<sup>55</sup>, ficou evidenciado que os catalisadores estavam claramente desativados, principalmente, em relação à eliminação de NO e propileno, enquanto que a oxidação do CO foi muito menos afetada. A taxa de desativação foi maior para menor quilometragem, sendo que essa taxa diminui com o aumento da milhagem. A pesquisa se concentrou nas mudanças provocadas pela quilometragem nas propriedades texturais, na deposição de contaminantes, principalmente, P, Zn e Pb, a alteração da redutibilidade da céria pela diminuição da disponibilidade do Ce<sup>4+</sup>, e a formação de fases fosfatos e pirofosfatos (CePO<sub>4</sub> e Zn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) entre os contaminantes e os componentes do *washcoat*.

A deposição de compostos carbonáceos sobre a superfície do catalisador de motocicleta depende do combustível do motor. Nos testes com uma rodagem de 10 mil km, comprovou-se que a maior parte dos depósitos ocorreu sobre os metais nobres. A caracterização através análises de MEV, EPMA, XPS, TG-DTA e FTIR comprovaram que a gasolina aditivada com MTBE produziu espécies do tipo C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>, ao passo que, usando o 10%etanol-gasolina como combustível, as espécies formadas são do tipo C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>O. Foram identificadas também outras espécies: anéis aromáticos, grupos alquilas e seus produtos da oxidação parcial. Para Jia<sup>56</sup>, a deposição dos carbonáceos pode ser prevenida com o uso de catalisador apropriado para cada tipo de combustível.

A forte quimissorção de impurezas do fluxo de alimentação nos sítios ativos do catalisador pode bloquear um sítio ativo (efeito geométrico), ou pode alterar a propriedade da adsorção de outras espécies, essencialmente por um efeito

eletrônico. Segundo Forzatti e Lietti<sup>57</sup>, os venenos podem modificar a natureza química dos sítios ativos ou podem formar combinações novas (reconstrução) alterando em definitivo o desempenho do catalisador.

Angove e Cant<sup>58</sup>, numa simulação, testaram pequenas amostras de TWC com medidas de atividade na remoção de CO, NO, propeno e propano, num sistema de fluxo e correlacionadas com a área superficial. A contaminação foi determinada através de Emissão de Raios-X de Partículas-Induzidas (PIXE) com DRX para observar mudanças estruturais no *washcoat* que dependem da posição nos conversores catalíticos de três vias. Em um caso, perdas da área superficial e da atividade para CO/HC/NO foi maior na parte anterior do catalisador automotivo e estão associadas ao depósito de P. As medidas de DRX mostraram que um crescimento significativo dos cristalitos de CePO<sub>4</sub> na parte anterior do TWC, o que contribui também para a perda da atividade. Um segundo conversor mostrou perda significativa da atividade de NO, causada pelos altos níveis de Pb. Um terceiro conversor sofreu menor perda de atividade na remoção de NO devido ao Pb, mas a deterioração do CO e propeno foram maiores na parte posterior do conversor. Esses resultados estão associados com uma perda de área superficial causada por um período de aquecimento sobre as condições redutoras. As medidas de XRD mostraram a formação característica de CeAlO<sub>3</sub> e CeBa<sub>0,13</sub>Mg<sub>0,87</sub>Al<sub>11</sub>O<sub>17</sub>, produtos da interação dos componentes do *washcoat*, promotores e estabilizadores, que alteram as propriedades de superfície do sistema catalítico. O depósito de P foi indicado como a causa principal da queda de desempenho e da vida de catalisadores novos.

Rabinowitz, Tauster e Heek<sup>59</sup> afirmam que as interações do enxofre e catalisador automotivo são complexas. O enxofre está presente na gasolina como uma grande quantidade de compostos orgânicos que são convertidos no motor a SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. A composição do gás, variando entre as condições rica e pobre, determina a rápida reação de oxidação ou redução sobre a superfície do catalisador. O SO<sub>3</sub> pode ser formado e, pela natureza fortemente ácida, reage com componentes básicos ou anfóteros do *washcoat*, incluindo alumina e óxido de cério. Na condição rica, a formação é de H<sub>2</sub>S, um poderoso veneno para a superfície metálica. Essas reações são reversíveis, tanto que um sulfeto de Pd pode ser regenerado sob condições pobres pela oxidação a SO<sub>2</sub>.

A céria transformada em sulfato de cério é incapaz de atuar quimicamente como armazenador de oxigênio, pode ser regenerado, sob condições ricas, por decomposição redutiva formando  $\text{SO}_2$  e  $\text{H}_2\text{S}$ . A atuação do óxido de cério é complexa. A conversão dos  $\text{NO}_x$  pode ser aumentada intensamente pelo óxido de cério, especialmente, combinado com Rh. Os autores<sup>59</sup> confirmam que, sob certas condições, a céria pode aumentar o impacto negativo do S pela sua capacidade também de armazenar e liberar enxofre.

Pequenas quantidades de compostos de S reduzido (etil-mercaptanas, metil-mercaptanas, sulfeto de carbonila e sulfeto de hidrogênio), usados na combustão do  $\text{CH}_4$ , reduzem a atividade dos catalisadores dos tipos Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Rh/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  e Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , principalmente os dois primeiros. Redução à baixa temperatura com hidrogênio pode restaurar a atividade catalítica dos metais, provavelmente, pela remoção de  $\text{SO}_2$ . No processo, os metais podem ter a mobilidade aumentada facilitando a aglomeração, como foi comprovado para a Pt, em maior extensão, e para o Pd. Desta forma, Jones<sup>60</sup> afirma que a regeneração dos catalisadores seguiu a ordem Rh > Pd >>Pt.

As várias formas de carbonáceos (coque) são os depósitos mais comuns nos catalisadores. A natureza dos depósitos pode variar muito desde uma estrutura grafítica bem ordenada a depósitos soltos de grandes compostos insolúveis de aromáticos. A importância da estrutura do coque deve-se ao fato de que o carbono atômico depositado sobre a superfície pode ser gaseificado mais rapidamente do que outros intermediários da reação principal. Para Trimm<sup>61</sup>, a gaseificação dos depósitos tipo grafítico é mais difícil e a remoção catalítica necessita de alta temperatura.

As reações que ocorrem no controle da exaustão automotiva, nas proximidades do ponto estequiométrico, são várias e envolvem espécies primárias (HC, CO,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CO}_2$ ) e várias espécies intermediárias que são difíceis de estabelecer pelos estudos experimentais. Os dados da literatura obtidos numa variedade de condições e com diferentes misturas reativa tornam impossível uma análise cinética acurada. A variação nos mecanismos de oxidação/redução depende da presença (ou ausência) de componentes do ambiente, dificultando propor um estudo cinético detalhado da mistura da exaustão. Com catalisador do tipo Pt/ $\text{CeO}_2$ / $\text{Al}_2\text{O}_3$ , foi comprovada uma competição entre CO e  $\text{C}_3\text{H}_6$ , na oxidação de componentes na condição rica, e entre NO e  $\text{O}_2$ , na redução de componentes na

condição de mistura pobre. Numa temperatura intermediária,  $\text{CO}_2$  é produzido pela reação direta e completa de  $\text{CO}$  com  $\text{C}_3\text{H}_6$ . De acordo com Botas<sup>62</sup>, a presença de  $\text{NO}$  inibe as reações de oxidação exigindo temperatura maior para conversão similar de  $\text{CO}$  e  $\text{C}_3\text{H}_6$ .

Rokosz<sup>12</sup> caracterizou, por vários métodos físicos e químicos, catalisadores de veículos utilizados como táxis com altas quilometragens e desativados por contaminantes derivados de óleos lubrificantes. Para o autor, os veículos utilizados no serviço de táxi representam um ambiente especialmente severo para uso do motor, e relacionado ao envenenamento do catalisador, devido às baixas velocidades médias, comparado a duas ou três vezes mais horas em serviço, para uma determinada milhagem, que em veículos normais. Os depósitos de contaminantes, principalmente fosfatos, são mais encontrados na entrada e diminuem em direção à parte de saída do TWC, sendo observadas duas principais formas de contaminação de P: (1) um revestimento de Zn, Ca, e fosfato de Mg, e (2) fosfato de alumínio dentro do *washcoat*. Os dados também sugerem a formação de fosfato de cério (III).

Condições simuladas de TWC comprovaram que a adição de Na, nos catalisadores de  $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  e de  $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , apresentam efeitos muito diferentes, embora os dois metais Rh e Pd respondam semelhantemente à promoção de Na para a redução de  $\text{NO}_x$  na ausência  $\text{O}_2$ . A adição de sódio (Na) ao catalisador contendo Rh causa um envenenamento severo e diminuição da seletividade a nitrogênio, na maior parte da faixa de temperatura estudada. Em contraste, o Na melhora significativamente o desempenho dos catalisadores de  $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  sob as condições simuladas de TWC por Macleod, Isaac e Lambert<sup>63</sup>. A adição de Na ao Pd foi considerada benéfica sob condições oxidantes e redutoras, enquanto manteve alta conversão de  $\text{NO}$ , sob condições ricas, e redução significativa na formação de  $\text{N}_2\text{O}$ , sob condições oxidantes.

A presença do P tem muita influência na desativação do catalisador automotivo pela degradação, com o tempo, da capacidade de abatimento das emissões. Análises efetuadas por Uy<sup>64</sup>, utilizando espectroscopias de Raman visível e UV, com catalisador automotivo contendo Ce no *washcoat*, envelhecido e contaminado com P, identificaram a fase fosfato de cério ( $\text{CePO}_4$ ) e depósitos de P como compostos de Zn, Ca, Mg, e Al. Outros testes com catalisadores envelhecidos em laboratório foram realizados usando o fósforo adicionado como



dialquiditiofosfato de zinco (ZDDP), um aditivo do óleo lubrificante. O  $\text{CePO}_4$  é observado em todos os casos e sua formação não depende das formas de envelhecimento e carga do metal precioso.

As intensidades relativas dos espectros de Raman mostraram quantidades formadas diferentes de  $\text{CePO}_4$  ao longo do comprimento do catalisador e ao longo da camada de *washcoat*. O P reage diretamente com componentes do *washcoat* para formar fosfatos de cério e alumínio. Fosfatos de Zn, Ca e Mg foram observados por DRX, na forma de  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$  e  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ , bem como nas formas de  $\text{CaZn}_2(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{MgZn}_2(\text{PO}_4)_2$  e  $(\text{ZnMg})_3(\text{PO}_4)_2$ <sup>64</sup>.

Foram testadas duas diferentes configurações de conversores automotivos com monólitos de cordierita: (a) Pt e Rh como fases ativas no *washcoat* de alumina com promotor de  $\text{CeO}_2$ ; e (b) Pd e Rh como fases ativas no *washcoat* de alumina com promotor de  $\text{Zr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ . As técnicas de caracterização, dos exemplares novos e envelhecidos em automóvel convencional com 100 mil km, foram: isotermas de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$ , DRX, análise química elementar e testes de atividade catalítica. Foi observada uma forte desativação como consequência do processo térmico e perda da atividade catalítica do *washcoat*, principalmente, na configuração (b). Segundo Martin<sup>65</sup>, a influência sobre a desativação catalítica devido aos processos térmicos como sinterização, volatilização e degradação da superfície são mais importantes que a concentração de venenos P (o mais concentrado), Ca e Zn ao longo do catalisador. Os resultados indicaram que a fase  $\text{Ce}_{0,16}\text{Zr}_{0,84}\text{O}_2$  no *washcoat* não aumenta o volume de poro e área superficial comparada com a alumina.

Estudos de FRX sobre os contaminantes presentes num TWC, envelhecido com 30 mil km, mostraram que depósitos de P, Ca, Zn, Pb, Cr, Ni, Fe, Cd e Cu deterioraram as propriedades catalíticas. Outras análises de MEV-EDS comprovaram que os elementos Ca e P eram os principais contaminantes na camada externa do *washcoat*.  $\text{CePO}_4$  foi determinado por DRX no catalisador usado. Os ciclos de TPO-TPR mostraram que o par redox  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  estava bloqueado. Esse fato afeta as propriedades armazenamento de oxigênio necessárias para o funcionamento correto do TWC real. Segundo Larese<sup>66</sup>, o Ce determinado por EDS na camada externa do *washcoat*, onde está desenvolvida uma crosta rica em Ca e P, implica na presença também do  $\text{CePO}_4$ , fornece uma

importância adicional à hipótese que a formação desse fosfato pode estar envolvida nos danos das propriedades catalíticas.

Granados<sup>67</sup> utilizou diferentes porções anteriores e posteriores de catalisador envelhecido em condição real de tráfego, por 60 mil km, para investigar os efeitos nas propriedades catalíticas causados pelas ações químicas e físicas. As técnicas de caracterização detectaram formação de  $CePO_4$  na fração anterior do conversor, deposição de P, Zn e Pb, sinterização térmica e inibição da redutibilidade dos óxidos de Ce, como os principais efeitos nos testes de envelhecimento.

Exemplares de 48 conversores de veículos, com mais de 120 mil km, foram analisados com vistas ao impacto das temperaturas baixas (*light-off*) nas emissões de CO, HC e NO. As frações envelhecidas mostraram menor atividade catalítica nas conversões de NO e HC do que correspondentes frações novas, enquanto que a conversão de CO foi menos afetada. Apesar da temperatura *light-off* aumentar em geral nas conversões de CO e HC, essas conversões não são significativamente afetadas pelo envelhecimento. Contudo, a conversão de NO decresceu em grande faixa de temperatura<sup>68</sup>.

## 2.5 REGENERAÇÃO DE CATALISADOR AUTOMOTIVO

Aumentar a durabilidade de um catalisador é considerado tão importante quanto o desenvolvimento de catalisadores mais ativos ou seletivos. O catalisador desativado normalmente requer maior temperatura de operação e pode ser menos seletivo. Alguns engenheiros industriais estimam que 50% dos custos para desenvolver catalisadores se referem aos aspectos sobre envelhecimento e desativação<sup>69</sup>.

Para recuperar a atividade do catalisador automotivo, perdida durante a operação, devido à desativação térmica (principalmente) e o envenenamento dos sítios catalíticos, são indicadas técnicas de regeneração, como a limpeza química, utilizando soluções alcalinas ou ácidas, e tratamento térmico, na tentativa de remoção de fases inativas da superfície catalítica e de re-dispersar os sítios ativos sinterizados<sup>4</sup>.

Estudos realizados por Larese<sup>70</sup>, com amostras retiradas de TWC envelhecido, comprovaram altos teores de  $\text{CePO}_4$  na parte de entrada do primeiro monólito. A recuperação da OSC e, conseqüentemente, as propriedades catalíticas do TWC envelhecido foram exploradas por meio da decomposição de  $\text{CePO}_4$ . Foram estudados os efeitos da temperatura de calcinação na faixa de 773 – 1173 K e a estabilidade de oxidação do  $\text{CePO}_4$ . Estudos de DRX comprovaram a estabilidade do  $\text{CePO}_4$  com a calcinação, mesmo a altas temperaturas (1173 K). Análises por Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS) confirmaram a estabilidade do  $\text{Ce}^{3+}$  na amostra envelhecida. Testes simulados mostraram que a calcinação não regenera a atividade catalítica do TWC envelhecido. Outros testes complementares, usando TPR com fluxo de  $\text{H}_2/\text{O}_2$ , mostraram que a capacidade de armazenamento de oxigênio (*oxygen storage capacity, OSC*) da amostra envelhecida também não foi recuperada. Apesar de outros efeitos serem responsáveis pela desativação do TWC, os resultados demonstraram que a permanência de  $\text{CePO}_4$  é uma das razões pela desativação do TWC. A desativação aparenta ocorrer com a formação de remendos ou ilhas ao redor da fase sólida dos óxidos mistos de Ce-Zn-O e de cristais de  $\text{CeO}_2$ . Ficou comprovado que as taxas de OSC são muito reduzidas e os processos de espalhamento (*back-spillover*) ocorrem com os óxidos e a superfície do metal precioso.

As legislações da Europa e Estados Unidos estabelecem limites exigentes para a durabilidade dos conversores catalíticos: cerca de 120 mil km (equivalente a dez anos de uso) e a conversão catalítica de 98% no abatimento de poluentes automotivos. Os conversores são altamente eficientes quando novos, mas o envenenamento por Zn e P do óleo lubrificante e a sinterização da alumina e do  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  representam as principais vias de desativação catalítica. Sugere-se a estabilidade térmica dos compósitos de  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  como alternativa para prevenir a sinterização. O tratamento de oxidação, a alta temperatura, do sistema envelhecido  $\text{Pd/Ce}_{0,68}\text{Zr}_{0,32}\text{O}_2$  foi capaz de restaurar os níveis de atividade comparáveis aos novos. Segundo Hickey<sup>71</sup>, esse tratamento não apresenta a mesma eficácia para o sistema  $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ , sugerindo que  $\text{Ce}_{0,68}\text{Zr}_{0,32}\text{O}_2$  exerce grande influência no mecanismo catalítico.

Medidas de laboratório das reações catalíticas em amostras de núcleos dos catalisadores de táxi confirmam um forte efeito de desativação devido à contaminação de fósforo. A atividade catalítica melhora muito após a remoção do

fósforo por lixiviação com ácido oxálico. Esse processo removeu mais de 80% de P desses tipos de catalisadores, causando uma restauração concomitante de atividade aos níveis característicos de envelhecimento térmico. Os resultados não podem ser generalizados para todos os tipos de motor e modos operacionais<sup>12</sup>.

O tratamento térmico de oxidação e redução, a 1075 K, na estrutura e atividade de catalisador do tipo Rh/SiO<sub>2</sub>, foi estudado utilizando técnicas de redução termoprogramada (TPR), quimissorção de H<sub>2</sub>, espectroscopia na região do infravermelho (IR), microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e cinética da oxidação de CO, comprovando-se que não ocorre interação entre Rh e o suporte de SiO<sub>2</sub>. O tipo Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi também testado, comprovando-se que Rh difunde na alumina decrescendo de 5 a 10% a atividade de oxidação de CO. Para Wong e McCabe<sup>72</sup>, o Rh pode ser recuperado por redução com H<sub>2</sub>, a 1075 K, e re-oxidação, a 775 K, durante uma hora. O catalisador reativado oxidou CO a taxas maiores que o catalisador novo e com uma energia de ativação aparente de  $\approx 22 \text{ kcal/g.mol}$  comparada a  $\approx 30 \text{ kcal/g.mol}$  para o catalisador novo. Os dados sugerem que a forma mais ativa de Rh no catalisador reativado está como pequenos aglomerados enquanto no catalisador novo o Rh ativo está presente como grandes partículas.

A fuligem é considerada como o principal mecanismo de desativação pelo bloqueio da entrada do poro. A quantidade principal de contaminantes é acumulada na superfície de *washcoat*, enquanto acumulação dentro dos poros de *washcoat* é consideravelmente baixa. Possivelmente, o principal mecanismo de desativação é o entupimento (por bloqueio da entrada do poro). Os contaminantes principais foram retirados por lixiviação com ácido acético, mostrando ser possível adotar esse procedimento para a regeneração catalítica do TWC<sup>53</sup>.

Testes preliminares de lixiviação com ácido acético e análise de superfície por SEM-EDS mostraram grande remoção de venenos do catalisador e efeito benéfico sobre a superfície por remover o material depositado. De acordo com Angelidis e Papadakis<sup>39</sup>, a preferência pelo ácido acético é devida às propriedades: a) ácido mais fraco (pKa = 4,72) do que o oxálico (pKa = 1,2); b) menos severo ao substrato catalítico; e c) apropriado para compostos de P e Pb.

Os principais venenos são os compostos fosfatos, sulfatos, sulfetos, aluminatos e óxidos que, na maioria, podem ser dissolvidas em meio ácido. O uso de ácidos fortes (por exemplo, HCl, HNO<sub>3</sub> ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) não é recomendado pelo ataque ao substrato. Ácidos orgânicos fracos (acético ou oxálico) são preferidos, por

não afetarem muito o substrato. Ácido oxálico foi usado na regeneração de catalisadores de hidrodessulfurização e o ácido acético para catalisador industrial de Pt<sup>39</sup>.

Birgersson<sup>73</sup> comprovou, numa simulação de utilização do veículo com frações de catalisador que apresentavam forte sinterização, que as partículas de metais nobres se tornaram menos aglomeradas pelo tratamento com o cloro e que o *washcoat* foi reestruturado e menos sinterizado, com decréscimo no tamanho de poro e aumento da área superficial. Os tratamentos de oxidação, oxicloração e redução, a elevadas temperaturas, sobre a dispersão de Pd e Rh de TWCs usados, levaram à conclusão de que a regeneração de catalisadores automotivos, através tratamento térmico gasoso envolvendo cloro e, em alguns casos, oxigênio, pode ser uma solução viável e pode resultar em novos métodos de recuperação de catalisadores velhos.

Segundo Birgersson<sup>74</sup>, a perda da atividade da superfície do TWC com o tempo é inevitável devido à sinterização combinada com os efeitos de envenenamento e entupimento. Na tentativa de obter as mesmas propriedades catalíticas de exemplares novos, TWC velhos foram submetidos a tratamentos térmicos combinados com soluções de ácido clorídrico. Os estudos demonstraram a possibilidade do método de regeneração em termos da redispersão da fase metálica na camada mais externa do *washcoat*, remoção de P e S com HCl diluído para acessar os micro-poros, recuperando a alta atividade pela redispersão dos metais nobres. O tratamento com HCl diluído não assegura regeneração total dos conversores velhos, mas aumenta significativamente a dispersão e atividade do Pd/Al.

Os ácidos acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), oxálico ( $\text{HOOC}\text{COOH}$ ) e cítrico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ) foram testados na eficiência da regeneração de TWCs velhos (96 mil e 242 mil km) pela remoção de contaminantes que afetam a capacidade de armazenamento de oxigênio, propriedade fundamental na atividade catalítica devido ao sistema  $\text{CeO}_2\text{-Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ . As soluções dos ácidos supracitados apresentam propriedades diferentes de lixiviação. O tempo de lixiviação e a taxa de remoção de cada contaminante dependem do tempo de uso do TWC. Os ácidos oxálico e cítrico são muito eficientes na remoção dos contaminantes P, Fe, Zn, Cr, Pb, Ni e Cu acumulados nas amostras de TWC velhos. Lambrou<sup>75</sup> afirma que o ácido oxálico é mais efetivo na recuperação dessas propriedades por ter removido de melhor forma

o contaminante P, considerado como o mais nocivo para a capacidade de armazenamento de oxigênio.

O ácido oxálico é mais eficiente do que os ácidos acético ou cítrico na remoção de P e Cu, enquanto que o ácido cítrico removeu melhor Fe, Cr, Pb e Ni, sendo creditadas essas diferenças às propriedades de solubilidade e de complexação de cada cátion contaminante no respectivo meio aniônico<sup>75</sup>.

Segundo Cristou<sup>76</sup>, a eficiência da limpeza com ácidos oxálico e cítrico, em conversores envelhecidos com 83 mil km, foi tentada para melhorar a capacidade de armazenamento de oxigênio e a atividade catalítica. As condições experimentais testadas foram bem sucedidas no melhoramento das propriedades catalíticas dos conversores, bem como uma remoção significativa de vários contaminantes nas superfícies: P, S, Pb, Ca, Zn, Si, Fe, Cu e Ni. Os dados demonstraram que solução diluída de ácido oxálico aumentou a atividade catalítica nas conversões de CO, C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> e NO<sub>x</sub>, entre 250 a 450°C, elevando a capacidade de armazenamento de oxigênio a mais de 50%. O ácido oxálico favoreceu mais a remoção de P e S da superfície catalítica, enquanto que o ácido cítrico é mais apropriado para remover Pb e Zn da superfície encoberta dos sítios metálicos.

A eficiência do ácido etilenodiaminatetraacético (EDTA) na extração de metais foi testada em laboratório comparativamente com solução de ácido oxálico, na remoção de contaminantes de TWC envelhecido: P, Pb, S, Ca, Zn, Fe, Cu, Cr, Ni e Mn. A retirada desses venenos catalíticos de TWC favorece a recuperação da capacidade de armazenamento e liberação de oxigênio do promotor de céria e zircônia. Comprovou-se que a solução de EDTA remove eficientemente os metais Pb, Zn, Ca, Mn, Fe, Cu e Ni e o não-metal S. Os compostos CePO<sub>4</sub>, Ce(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> e AlPO<sub>4</sub>, derivados do P, considerados como os principais contaminantes dos TWCs, foram removidos com eficiência pelo ácido oxálico. Christou, Birgersson e Efstathiou<sup>77</sup> chegaram à conclusão que as extrações apenas com o ácido oxálico, ou em combinação com EDTA, foram bem sucedidas na regeneração parcial da atividade no abatimento catalítico das emissões automotivas.

As extrações de fases inativas da superfície catalítica de catalisador automotivo com lixiviação assistida por ultra-som (LUS) ou com fluido supercrítico de CO<sub>2</sub> (FSC), empregadas no presente estudo, são processos inéditos em relação aos métodos apresentados por diversos autores<sup>78,79, 80</sup>.

### 3 METODOLOGIA

A metodologia das extrações de fases inativas por LUS ou por FSC contribui para as rotas existentes de regeneração da atividade catalítica de catalisador automotivo com possibilidade de inferir nas questões tecnológicas, mas principalmente nas questões ambientais.

A intensidade da desativação de catalisadores automotivos, para viabilizar a regeneração de exemplar envelhecido, foi estudada com as seguintes etapas e emprego de equipamentos, técnicas e reagentes: a) Aquisição e organização das amostras (corpos de prova); b) Avaliação das propriedades catalíticas dos corpos de prova; c) Estudos de regeneração da atividade catalítica do conversor envelhecido; d) Técnicas e equipamentos; e e) Reagentes.

#### 3.1 AQUISIÇÃO E ORGANIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Foram adquiridos três conversores automotivos novos para veículo de passeio com motor 1.0, movido a gasolina com etanol, com as especificações: Desenho: 50014767QME, Série: 11.08.022.2A CDP 19 e Lote: 99810903N ERE 001/ed2 05/2000, sendo providenciado o seguinte: a) Um dos exemplares novos, significando 0 km, foi designado como **C<sub>0</sub>** e utilizado como um padrão de comparação; b) Um conversor envelhecido foi retirado do veículo da frota de táxi urbano de Salvador–BA, placa JNP 3917, ano 97/98, após 115252 km de rodagem, e designado como **C<sub>115</sub>**; c) Um dos conversores novos, que substituiu o **C<sub>115</sub>**, foi substituído também após 1,4 anos de uso no veículo, com 74.884 km de rodagem, e designado como **C<sub>75</sub>**. O catalisador **C<sub>115</sub>** foi originário da fabricação do veículo, enquanto que os exemplares novos **C<sub>0</sub>** e o destinado para utilizar como **C<sub>75</sub>** foram adquiridos em épocas mais recentes e num período curto entre as aquisições.

As cápsulas de aço dos conversores **C<sub>0</sub>**, **C<sub>75</sub>** e **C<sub>115</sub>**, nas rodagens especificadas, foram abertas para acessar os dois monólitos, anterior (A) e posterior

(P). As medidas das dimensões dos monólitos A e P desses conversores, em massa (m), diâmetro ( $\emptyset$ ) e espessura (h), estão descritas na Tabela 3.

Tabela 3. Dimensões dos corpos de prova dos monólitos empregados no estudo sobre desativação e regeneração de catalisadores automotivos.

Conversor	Monólito	m (g)	$\emptyset$ (cm)	h (cm)
C <sub>0</sub>	A	410,29	11,8	6,4
	P	492,23	11,8	7,5
C <sub>75</sub>	A	405,71	11,7	11,7
	P	474,58	6,3	7,1
C <sub>115</sub>	A	449,46	11,8	6,4
	P	517,27	11,8	7,5

Após as medidas das dimensões de C<sub>0</sub>, C<sub>75</sub> e C<sub>115</sub>, cada monólito foi dividido em seções e frações para servirem como corpos de prova (Figura 12). As seções circulares de cada monólito, designadas como seções de entrada (E), média (M) e saída (S), foram obtidas com uma serra de carbetto de tungstênio. As seções E, M e S foram divididas em nove frações, conforme esquema abaixo, destacando-se a F1 como a fração central e as demais, de F2 a F9, como periféricas.

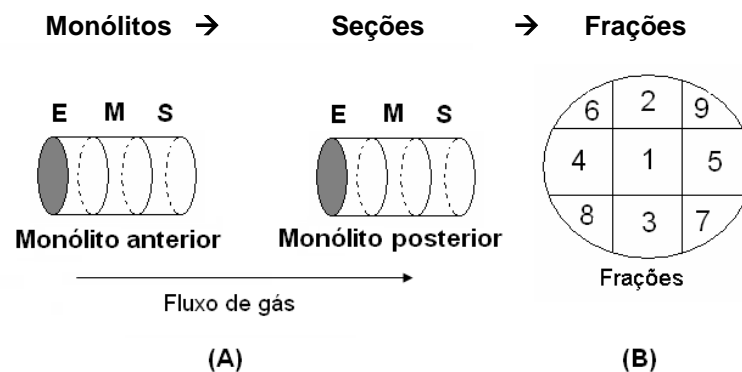


Figura 12. Esquema de corte de cada monólito em seções e frações

Os corpos de prova de C<sub>0</sub>, C<sub>75</sub> e C<sub>115</sub> foram utilizados como pequenos blocos dos respectivos monólitos ou, a depender do tipo de análise, submetidos à pulverização, com pistilo/almofariz e os grãos homogeneizados na peneira com tela de aço com 80mesh de abertura, marca GRAN TEST, Ind. Brasileira, ABNT 80, Tyler 80.



## 3.2 AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES CATALÍTICAS

### 3.2.1 Testes catalíticos

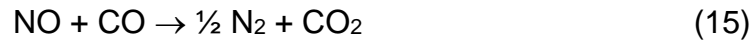
Os testes de avaliação catalítica foram realizados no Laboratório de Catálise e Materiais (Labcat), Instituto de Química/UFBA, pelo sistema de análise dos efluentes reacionais: Cromatógrafo a gás, Shimadzu GC-17A, operando com coluna capilar Carboxen 1010 PLOT (30 m x 0,53 mm), na temperatura de 303 K (30°C), com vazão do gás de arraste = 3 mL.min<sup>-1</sup>, e detector de condutividade térmica (corrente = 80 mA), utilizando He como gás de arraste e uma válvula de 10 vias.

A unidade de teste catalítico de bancada foi composta pelos sistemas: a) sistema de alimentação de gases (Tabela 7): oxigênio (O<sub>2</sub>), monóxido de carbono (CO), óxido nítrico (NO), hélio (He) e vapor de água (H<sub>2</sub>O) obtido com saturador em temperatura controlada para fornecer 10% mol/mol de vapor; b) sistema de controle de vazão de gases, constituído de válvulas *on/off*, válvulas de ajuste fino (agulha), manômetros e medidor de fluxo (*bolhômetro*); c) sistema de aquecimento: forno com potência de 1500 W, e reator em “U” de vidro boro-silicato, com leito de vidro sinterizado; d) sistemas cromatográfico e computacional.

Amostra do catalisador na forma de pó, com massa de aproximadamente 0,1g, foi transferida para o reator, juntamente com pérolas de vidros como diluente para promover maior área de contato entre o catalisador e a mistura reacional. A amostra foi submetida ao pré-tratamento por uma hora, a 773 K (500°C), na taxa de aquecimento de 10°C. min<sup>-1</sup>, sob fluxo de hélio (He), para retirada de espécies adsorvidas na superfície catalítica. Posteriormente, com o reator resfriado a 523 K (250°C), foi iniciado o teste de atividade catalítica, fazendo-se passar sobre o catalisador a mistura reacional com os gases supracitados. Cada teste foi realizado em sistema de batelada, com quatro injeções reproduzíveis, aumentando-se a temperatura entre 523 a 823 K (250 a 550°C), em intervalos de 50 K, com objetivo de determinar as concentrações dos reagentes e produtos gasosos. As mesmas etapas foram utilizadas para o teste de calibração do equipamento (teste em branco) com o reator vazio.

Os catalisadores foram testados na redução de NO com CO (Equação 15), com excesso de O<sub>2</sub> e vapor de água em condições próximas às das fontes

estacionárias e móveis: 5000 ppm de NO, 1% de CO, 5% de O<sub>2</sub>, 10% de H<sub>2</sub>O, balanço em He, fluxo total de 200 mL.min<sup>-1</sup>, correspondendo à velocidade espacial (GHSV) de 140000 h<sup>-1</sup>, para a densidade aparente média das frações igual a 1,17 g.cm<sup>-3</sup>.



A conversão de NO a N<sub>2</sub> a cada temperatura foi calculada com base no aumento da concentração de N<sub>2</sub> nos efluentes reacionais, conforme a Equação 16:

$$\chi_{\text{N}_2} = \frac{1/2([N_2]_f - [N_2]_0)}{[NO]_0} \times 100 \quad (16)$$

na qual:

$\chi_{\text{N}_2}$  representa a conversão de NO a N<sub>2</sub>;

[N<sub>2</sub>]<sub>f</sub> representa a concentração final de nitrogênio;

[N<sub>2</sub>]<sub>0</sub> representa a concentração inicial de nitrogênio;

[NO]<sub>0</sub> representa a concentração inicial de óxido nítrico.

A conversão de CO a CO<sub>2</sub> foi avaliada pela diminuição da concentração de CO e checada pelo aumento da concentração de CO<sub>2</sub> nos efluentes reacionais, de acordo com a Equação 17:

$$\chi_{\text{CO}} = \frac{[CO]_f - [CO]_0}{[CO]_0} \times 100 \quad (17)$$

na qual:

[CO]<sub>f</sub> representa a concentração final de monóxido de carbono;

[CO]<sub>0</sub> representa a concentração inicial de monóxido de carbono.

As diferenças entre os métodos na avaliação da conversão de CO a CO<sub>2</sub> foram usadas como critério de seletividade na reação de redução de NO com CO, sugerindo a formação de subprodutos tais como aldeídos e compostos cianicos.

### 3.3 ESTUDOS DE REGENERAÇÃO

No estudo de regeneração, as remoções das fases inativas da superfície de frações do monólito anterior (A) de C<sub>115</sub>, foram realizadas: a) Por lixiviação assistida por ultra-som (LUS), com a utilização de diferentes solventes e soluções ácidas (item 3.4.1.1); e b) por extração com fluido supercrítico (FSC) de CO<sub>2</sub>, sem e com metanol como solvente modificador. A utilização mais comum do metanol deve-se à polaridade alta, forte capacidade de interação como o material adsorvido e pela propriedade de formar ligações de hidrogênio, como doador e receptor.

As extrações foram realizadas nas condições iguais ou superiores, para o CO<sub>2</sub>, da temperatura crítica, T<sub>c</sub> = 304,3K (31,3°C) e pressão crítica, P<sub>c</sub> = 7,4x10<sup>3</sup>kPa (73atm), seguindo o planejamento fatorial do tipo 2<sup>K</sup> (item 3.4.1.2)<sup>81</sup>.

#### 3.3.1 Metodologias alternativas de regeneração

##### 3.3.1.1 Extração de fases inativas por lixiviação assistida por ultra-som

As extrações foram realizadas no Laboratório de Catálise e Materiais (Labcat), Instituto de Química/UFBA, utilizando o equipamento ULTRASOM Maxiclean 750A, durante 30 min, na temperatura ambiente.

Frações do conversor C<sub>115</sub>, com cerca de 1,0g cada, foram lixiviadas com 10mL de cada meio líquido (Tabela 6): solventes, água (H<sub>2</sub>O), etanol (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH) P.A., metanol (CH<sub>3</sub>OH) P.A., diclorometano (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) P.A.; e soluções ácidas, ácido acético (CH<sub>3</sub>COOH) 5%, ácido clorídrico (HCl) 5% e ácido oxálico (H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) 5%. Os materiais foram secos na estufa a 673K (300°C), por seis horas, para a remoção do excesso de líquido, e submetidas às condições de análise dos itens 3.2.1 e 3.4.

##### 3.3.1.2 Tratamento com fluido supercrítico

As extrações com CO<sub>2</sub> supercrítico das frações do monólito A de C<sub>115</sub> (cerca de 1,0g), foram realizadas no Laboratório Protec, Escola Politécnica/UFBA, com o equipamento *Autoclave Engineers 80, Modelo 0650FS*, em batelada com extrator de 85mL, por 30 min, nos limites: pressão de 6,9x10<sup>6</sup> a 3,45x10<sup>4</sup>kPa (1000 a 5000psi); temperatura de 313 a 373K (40 a 100°C); e extrator CO<sub>2(g)</sub> puro ou com metanol 10% (MeOH). As extrações obedeceram ao planejamento fatorial<sup>81</sup> do tipo

$2^K$  ( $K=3$ ), compatível ao sistema operacional, em função da temperatura 50 e 100°C, pressão 1500 e 5000 psi, teor de metanol (MeOH) 0 e 10% (Tabela 4).

Tabela 4. Ordem dos fatores T, P e MeOH nas extrações com FSC

Fatores	Valor mínimo	Valor máximo	Valor central
	-1	1	0
Temperatura (°C)	50	100	75
Pressão (psi)	1500	5000	3250
Metanol (%)	0	10	5

Atribuiu-se para cada fator o algarismo -1 para o valor mínimo; +1 para o valor máximo; e 0 para o valor central, conforme a ordem padrão de ensaios (Tabela 5).

Tabela 5. Planejamento fatorial  $2^K$  ( $K = 3$ ) nas extrações de  $C_{115}$  com FSC

Ensaio	Temperatura	Pressão	Metanol
1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1
3	-1	1	-1
4	1	1	-1
5	-1	-1	1
6	1	-1	1
7	-1	1	1
8	1	1	1
9	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0

As amostras de  $C_{115}$  foram colocadas no extrator, encerradas em cartuchos de papel de filtro quantitativo *Quanty* JP41, Faixa Preta,  $\varnothing = 12,4\text{cm}$ ,  $80\text{ g.m}^{-2}$ , para evitar entupimento do equipamento por qualquer material particulado. Antes de fechar o sistema, metanol foi introduzido no extrator com auxílio de pequeno béquer, e o sistema alimentado com fluxo de  $\text{CO}_2$ . Após as extrações com FSC, os excessos de  $\text{CO}_2$  e metanol foram retirados das amostras de  $C_{115}$ , num forno a vácuo, a 318K (45°C), durante uma hora, e submetidas às etapas descritas nos itens 3.2.1 e 3.4.

### 3.4 CARACTERIZAÇÃO

A comparação das propriedades dos catalisadores  $C_0$  (novo),  $C_{75}$  (usado),  $C_{115}$  (velho) e das frações de  $C_{115}$ , submetidas ao estudo de regeneração, visando o estudo de diversos aspectos, como composição geral do material, natureza das fases (tamanho e forma), composição da superfície (dispersão), área superficial (porosidade), reatividade da superfície (acidez) e atividade catalítica<sup>69</sup>, foi possível com as técnicas discriminadas a seguir.

#### 3.4.1 Fotografia comum

As imagens macroscópicas foram obtidas por fotografia comum com câmera fotográfica digital *Olympus*, com o objetivo de observar macroscopicamente o depósito de material sobre a superfície dos monólitos dos conversores automotivos.

#### 3.4.2 Microscopia óptica

As imagens por microscopia óptica foram obtidas pelo equipamento *Olympus*, com câmera digital acoplada a computador, pertencente ao Laboratório de Análises e Desenvolvimento de Polímeros (Ladepol), Instituto de Química/UFBA, para uma resolução na observação dos depósitos sobre os canais e confirmação dos depósitos de fases inativas nos canais dos monólitos velhos.

#### 3.4.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens por MEV foram obtidas no equipamento Shimadzu SS-550, do Laboratório de Raios-X, Instituto de Química/UFBA, acoplado ao equipamento de EDS, para investigar a morfologia das fases sobre os monólitos. A investigação sobre a morfologia e composição química dos depósitos (tamanho, forma e distribuição das partículas) sobre a superfície do catalisador é possível com a microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada a análise elementar da superfície por Espectroscopia de Raios-X de Energia Dispersiva (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*, EDS ou EDX).

#### 3.4.4 Fluorescência de raios-X (FRX)

A análise elementar por FRX foi desenvolvida no Laboratório de Raios-X, Instituto de Química/UFBA, utilizando o equipamento Shimadzu XRF 1800. A metodologia de análise no modo *QUALQuantitative* utilizou curvas de calibração para determinar o teor percentual dos elementos em relação ao teor dos elementos das frações novas.

As amostras foram analisadas como pastilhas prensadas com 10 ton.min<sup>-1</sup>, juntamente com base de ácido bórico. Antes da prensagem, as amostras foram secas à 383K e pulverizada até 80 *mesh*.

#### 3.4.5 Micro-análise de carbono e enxofre

Para complementar a análise elementar dos conversores, os teores de C e S foram determinados no equipamento LECO modelo CS-200, com forno de indução, do Laboratório do Grupo de Estudos em Cinética e Catálise (GECCAT), Instituto de Química/UFBA.

A detecção foi feita por célula de infravermelho de carbono. Para análise, amostras com cerca de 30mg foram adicionadas em cadinho de cerâmica, junto com 1,25g do fundente à base de tungstênio, marca Lecocel, para auxiliar a combustão da amostra, e 0,70g do acelerador *iron chip*, que ajuda obter a temperatura adequada. O carbono foi determinado na forma de CO<sub>2</sub>, e o enxofre, na forma de SO<sub>2</sub>.

#### 3.4.6 Termogravimetria (TG)

As análises termogravimétricas foram realizadas no Laboratório de Catálise e Materiais (LABCAT), Instituto de Química/UFBA, no equipamento Shimadzu TGA-50WSI com cadinho de platina, com fluxos de 50mL. min<sup>-1</sup> de N<sub>2</sub> e 20mL. min<sup>-1</sup> de ar sintético, numa taxa de aquecimento de 10°min<sup>-1</sup>, na faixa de temperatura de 298 a 1273 K (25 a 1000°C).

Os valores da perda de massa foram selecionados, entre 573 a 1073 K (300 e 800°C), após a evidência freqüente das perdas maiores de massa nesse intervalo de temperatura, possivelmente pela reação em ambiente oxidante dos derivados de carbono depositados sobre a superfície das frações analisadas.

### 3.4.7 Difratometria de raios-X (DRX)

A análise das fases cristalinas nas amostras pulverizadas dos conversores automotivos foi efetuada por difratometria de raios-X (DRX), no Laboratório de Raios-X, Instituto de Química/UFBA, com o equipamento Shimadzu XRD6000, com radiação  $K\alpha$  do Cu ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ).

Os difratogramas foram obtidos no intervalo de 5 a  $80^\circ$  ( $2\theta$ ), com velocidade de varredura de  $2^\circ.\text{min}^{-1}$ , voltagem de 40,0 kV, corrente de 30,0 mA, e fendas de: a) divergência de  $1,0^\circ$ ; b) dispersão de  $1,0^\circ$ ; e c) recepção de 0,3 mm.

### 3.4.8 Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS)

As análises por espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*, XPS) objetivaram determinar a presença de elementos adsorvidos na superfície do material e suas respectivas concentrações, assim como as modificações sofridas pelo óxido de cério.

Os espectros foram obtidos no espectrômetro marca VG, modelo Escalab MKII, do Laboratório de Física Nuclear, Instituto de Física/UFBA, com analisador hemisférico, utilizando uma radiação não-monocromática de  $AlK\alpha$  (1486,6 eV), com intervalos (*pass energy*) para os espectros em alta-resolução de 50 eV e 100 eV para espectro geral.

A aquisição e ajuste dos picos foram feitos através do programa *Spectra*. A calibração foi feita sobre o espectro de carbono C1s a 284,8 eV e a pressão na câmara de análise foi da ordem de  $1,3 \times 10^{-5} \text{ Pa}$  ( $10^{-8} \text{ mmHg}$ ).

### 3.4.9 Avaliação textural

As isotermas de adsorção foram obtidas com o equipamento ASAP 2020 – Micromeritics, do Laboratório de Catálise e Materiais (Labcat), Instituto de Química/UFBA. Foi utilizado  $N_2$  como molécula adsorvente (mistura  $N_2/He = 10\%$ ) na forma de  $N_2$  líquido (77 K). O pré-tratamento foi realizado na taxa de  $10^\circ.\text{min}^{-1}$  entre 298 a 623 K (25 a  $350^\circ\text{C}$ ) e pressão de  $5,3 \times 10^3 \text{ Pa}$  (40 mmHg). As análises foram realizadas a 623 K ( $350^\circ\text{C}$ ) e pressão de  $5,3 \times 10^3 \text{ Pa}$  (40 mmHg), no período de duas horas.

A partir do tratamento matemático das isotermas, foram obtidos a área específica (BET), diâmetro e volume de poro BJH (*Barret-Joyner-Hallenda*) e área de microporos (*t-plot*).

### 3.4.10 Redução termoprogramada (TPR)

As análises por redução termoprogramada (TPR) foram realizadas no Laboratório de Catálise e Materiais (Labcat), Instituto de Química/UFBA, em um equipamento *Micromeritics ChemiSorb 2720*, através das seguintes etapas:

a) pré-tratamento das amostras sob fluxo de ar sintético com vazão de 30 mL.min<sup>-1</sup>, na temperatura de 623 K (350°C), por uma hora;

b) resfriamento até a temperatura ambiente, sob fluxo de argônio (Ar);

c) redução na faixa de temperatura ambiente até 873 K (600°C), com taxa de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup>, sob fluxo da mistura H<sub>2</sub>/Ar 10,08% com vazão de 25 mL.min<sup>-1</sup>.

### 3.4.11 Quimissorção de hidrogênio

As análises de quimissorção e dessorção de hidrogênio foram realizadas no Laboratório de Catálise e Materiais (Labcat), Instituto de Química/UFBA, no equipamento *Micromeritics ChemiSorb 2720*, através das seguintes etapas:

a) redução da amostra na temperatura de 873 K (600°C), com taxa de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup>, sob fluxo da H<sub>2</sub>/Ar 10,08%, vazão de 25 mL.min<sup>-1</sup>, por uma hora;

b) resfriamento até a temperatura ambiente, na qual ocorreu a quimissorção de H<sub>2</sub> por uma hora;

c) purga com argônio (Ar) por 30 min, na temperatura ambiente; d) dessorção de H<sub>2</sub> até a temperatura de 873 K (600°C), sob fluxo de Ar, taxa de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup>, vazão de 25 mL.min<sup>-1</sup>.

Os cálculos de área metálica ( $S_m$ ) e dispersão ( $D$ ) foram realizados conforme indicado por Figueiredo e Ribeiro<sup>82</sup>, com as Equações 18 e 19, respectivamente:

$$S_m = \frac{n_m^a \cdot N \cdot n}{n_s} \quad (18)$$

$$D = \frac{S_m \cdot n_s \cdot \overline{M}}{N \cdot y} \times 100 \quad (19)$$



nas quais:

$S_m$  é a área metálica em  $m^2 \cdot g^{-1}$ ;

$n_m^a$  é a quantidade adsorvida correspondente à formação da monocamada ( $mol \cdot g_{cat}^{-1}$ );

$N$  é o número de Avogadro ( $6,023 \times 10^{23}$ );

$n$  é o número de átomos metálicos por molécula adsorvida;

$n_s$  é o número de átomos da superfície por unidade de área.

$D$  é a dispersão metálica (%);

$\bar{M}$  é a média ponderada das massas atômicas dos metais nobres presentes;

$y$  é o teor total de metais nobres presentes no catalisador.

Como os catalisadores automotivos contêm simultaneamente dois ou mais metais nobres ativos, para os experimentos de quimissorção de  $H_2$  assumiu-se uma razão molar de  $H_2$  e metal nobre (NM) de 1:1 ( $n = 1$ ) e valores médios do número de átomos na superfície por unidade de área ( $n_s$ ):

$$n_s(\text{Rh}) = 1,33 \times 10^{19}$$

$$n_s(\text{Pd}) = 1,27 \times 10^{19}$$

$$n_s(\text{Pt}) = 1,12 \times 10^{19}$$

### 3.5 REAGENTES

Os gases, misturas gasosas e reagentes empregados nas etapas de avaliação catalítica e regeneração estão organizados nas Tabelas 6 e 7:

Tabela 6. Solventes e soluções de ácidos utilizados na lixiviação assistida por ultra-som

<b>Soluções e solventes</b>	<b>Marca</b>	<b>Número</b>
Ácido clorídrico	Synth	Lote 78447
Ácido acético	Grupo Química	01015 Lote 310226
Ácido oxálico	Baker's Chemical	
Diclorometano	Synth	D1003.01.BJ Lote 72520
Etanol	Vetec	048897
Metanol	Quimex	22216

Tabela 7. Gases e misturas gasosas utilizadas na extração com CO<sub>2</sub> supercrítico e nos testes catalíticos

<b>Nome</b>	<b>Empresa</b>	<b>Número</b>	<b>Teor</b>
Ar sintético	White Martins	ONU 1002 Lote 363/06	20% O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>
CO <sub>2</sub>	AGA 99,99%	ONU 1013 Lote 702860	99,99% CO <sub>2</sub>
He	White Martins	ONU 1046 Lote 6528	99,999% He
N <sub>2</sub>	Air Products	ONU 1066	99,998% N <sub>2</sub>
CO	Air Products	ONU 1954	Mistura padrão 4,99%CO/He
NO	White Martins	ONU 1955	Mistura padrão 5,2% NO /He
O <sub>2</sub>	Air Products	ONU 1956	Mistura padrão 10% O <sub>2</sub> /He

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados das análises sobre as propriedades físico-químicas dos catalisadores C<sub>0</sub>, C<sub>75</sub> e C<sub>115</sub>, antes e após a regeneração, serão apresentados em duas partes: (a) avaliação dos catalisadores automotivos e (b) estudos de regeneração.

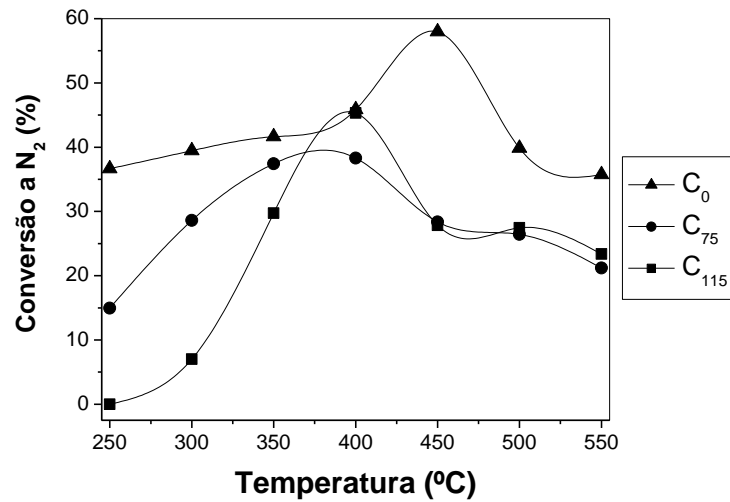
### 4.1 AVALIAÇÃO DOS CATALISADORES AUTOMOTIVOS

#### 4.1.1 Testes catalíticos

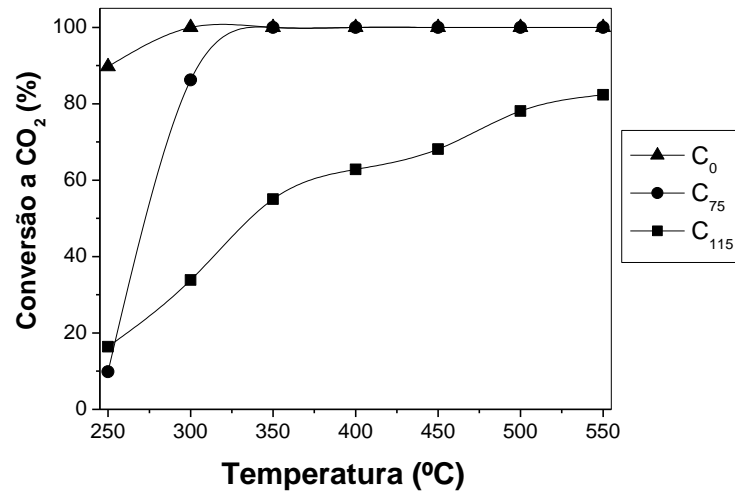
Os testes de avaliação catalítica na redução de NO com CO para as frações centrais e periféricas das seções de entrada (E), média (M) e de saída (S) dos monólitos anteriores (A) de C<sub>0</sub>, C<sub>75</sub> e C<sub>115</sub>, resultaram nos dados organizados nos Apêndices A, B e C.

As atividades na redução catalítica de NO com CO, sobre as frações centrais da seção de entrada do monólito anterior dos conversores C<sub>0</sub>, C<sub>75</sub> e C<sub>115</sub>, estão representadas nas Figuras 13.a e 13.b, respectivamente. Pode observar que os catalisadores C<sub>0</sub>, C<sub>75</sub> e C<sub>115</sub> exibem atividades catalíticas diferenciadas tanto na conversão de NO para N<sub>2</sub>, quanto na conversão de CO a CO<sub>2</sub>.

O catalisador C<sub>0</sub> apresenta 37% de conversão de NO a N<sub>2</sub> em 250°C. Sua atividade aumenta, passando por um máximo a 450°C (58%) e diminuindo em temperaturas mais altas, como esperado com base no mecanismo da reação<sup>83</sup>. Esta conversão relativamente alta em baixas temperaturas pode ser atribuída à presença de paládio e ródio como metais ativos. Para o catalisador C<sub>75</sub>, observa-se que a conversão a 250°C diminui para 15% e o máximo passa a ser atingido em 400°C. Estas mudanças são coerentes com a sinterização das fases ativas de metais nobres discutidas anteriormente. No caso do catalisador C<sub>115</sub>, o mesmo é inativo a 250°C, provavelmente porque neste catalisador não existe paládio como fase ativa e sim platina, cuja temperatura de *light-off* é mais alta<sup>84</sup>. A conversão aumenta com a temperatura, atingindo um máximo de 45% a 400°C.



(a)



(b)

Figura 13. Atividade na redução catalítica de NO com CO sobre as frações centrais da seção de E do monólito A dos catalisadores C<sub>0</sub>, C<sub>75</sub> e C<sub>115</sub>: (a) conversão de NO a N<sub>2</sub>; e (b) conversão de CO a CO<sub>2</sub>.

Na Figura 13.b é possível verificar que as diferenças de composição e as mudanças causadas pela sinterização das fases ativas também se refletem sobre a conversão de CO a CO<sub>2</sub>. Observa-se que em baixas temperaturas esses sistemas não são capazes de converter integralmente o CO. A atividade diminui com o tempo de uso, como se observa para C<sub>0</sub> e C<sub>75</sub> a 250°C, mas a partir de 350°C, ambos os catalisadores apresentam conversão máxima de CO. Em toda a região de temperaturas investigadas, todo o CO foi convertido a CO<sub>2</sub>, sem formação significativa de subprodutos. O conversor C<sub>115</sub> não apresentou um bom desempenho comparado com os demais conversores, alcançando um máximo de 80% na

conversão de CO a CO<sub>2</sub> a 550°C. Este resultado é provavelmente consequência da presença de platina como fase ativa e aos processos de sinterização e diminuição da capacidade de armazenamento de oxigênio, que serão discutidos com base nas análises de redução termoprogramada (TPR).

## 4.1.2 Caracterização

### 4.1.2.1 Fotografia comum

O desgaste do catalisador envelhecido na utilização real do veículo pode ser constatado por comparação visual dos monólitos dos conversores C<sub>0</sub>, C<sub>75</sub> e C<sub>115</sub>, como pelas imagens produzidas por fotografia comum (Figura 14), microscopia óptica ou microscopia eletrônica de varredura (MEV).

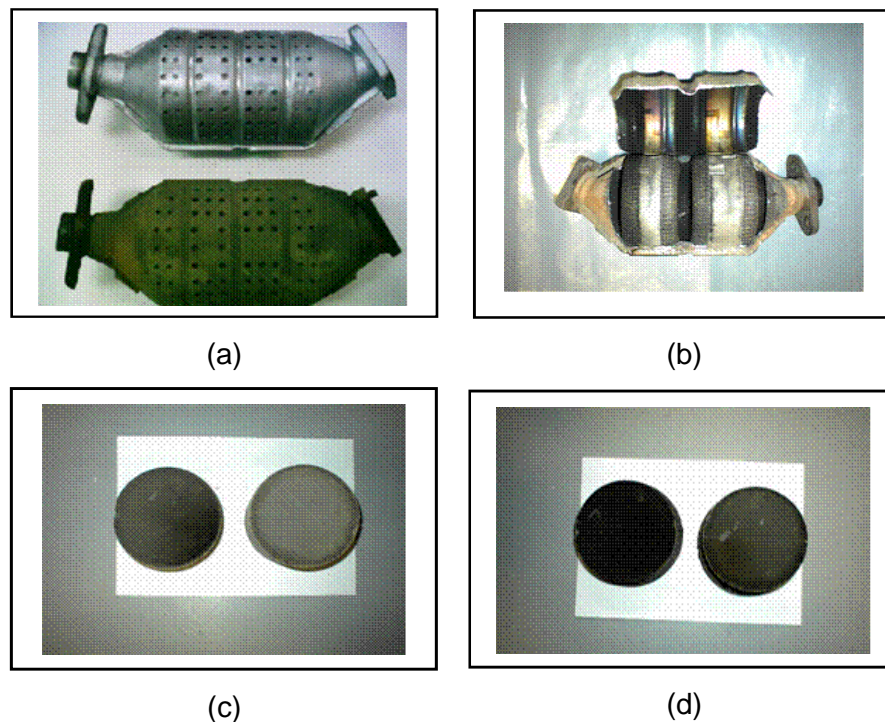


Figura 14. Imagens fotográficas de conversores automotivos: (a) C<sub>0</sub> (superior) e C<sub>115</sub> (Inferior); (b) monólito anterior (A) e posterior (P) de C<sub>75</sub>; (c) monólito A (esquerda) e P (direita) de C<sub>75</sub>; (d) monólito A (esquerda) e P (direita) de C<sub>115</sub>.

O desgaste da cápsula do conversor C<sub>115</sub> pelo uso no automóvel fica evidenciado na Figura 14.a. Pode-se observar uma cinta metálica para sustentar o monólito anterior (A), à esquerda, e o monólito posterior (P), à direita da Figura 14.b. Verifica-se pela Figura 14.c que os monólitos A e P de C<sub>75</sub> estão mais claros do que os de C<sub>115</sub> na Figura 14.d. Os monólitos A se apresentam mais escuros do que os monólitos P, provavelmente devido aos resíduos de carbono oriundos do processamento químico dos materiais combustíveis, óleos lubrificantes e aditivos do

diretamente do motor do veículo, sendo essa deposição diferenciada comprovada pelas análises elementares e termogravimétricas.

#### 4.1.2.2 Microscopia óptica

A deposição de fases inativas sobre os conversores catalíticos foi evidenciada pela comparação das imagens dos canais das frações periféricas do monólito A de C<sub>0</sub> e C<sub>115</sub> (Figura 15).

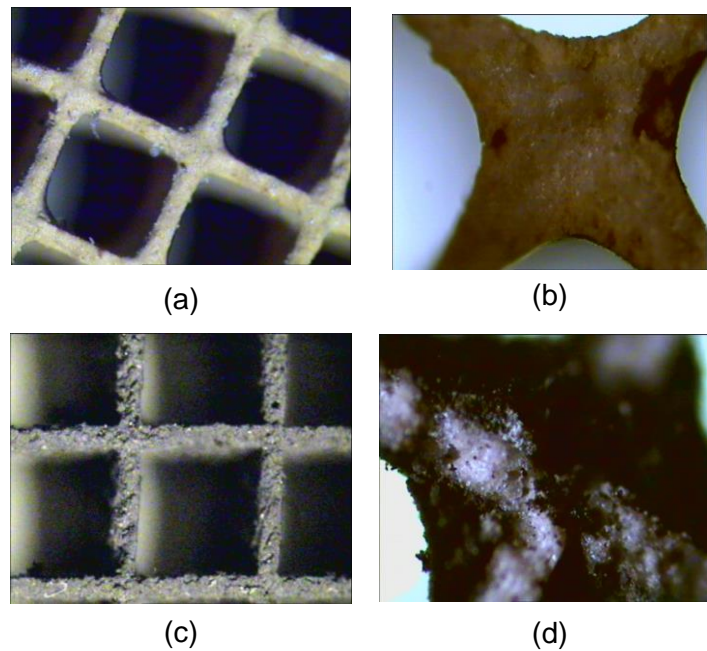


Figura 15. Imagens por microscopia óptica de canais periféricos do monólito A de C<sub>0</sub>: (a) 4 vezes e (b) 10 vezes; e do conversor C<sub>115</sub>: (c) 4 vezes e (d) 10 vezes

Pelas imagens de microscopia óptica, as diferentes colorações entre os canais dos monólitos de C<sub>0</sub>, Figuras 15.a e 15.b, e C<sub>115</sub>, Figuras 15.c e 15.d, comprovam a deposição de material escuro nos canais de C<sub>115</sub>, sugerindo acumulação de fuligem ou de outros derivados do carbono na superfície deste catalisador.

#### 4.1.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O efeito do envelhecimento do catalisador em condições reais sobre a morfologia e textura dos monólitos foi investigado com a microscopia eletrônica de varredura (MEV), acoplada a análise elementar da superfície por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDX ou EDS*).

As micrografias eletrônicas das frações centrais das seções de entrada (E) dos monólitos A de C<sub>0</sub>, C<sub>75</sub> e C<sub>115</sub> estão apresentadas na Figura 16.

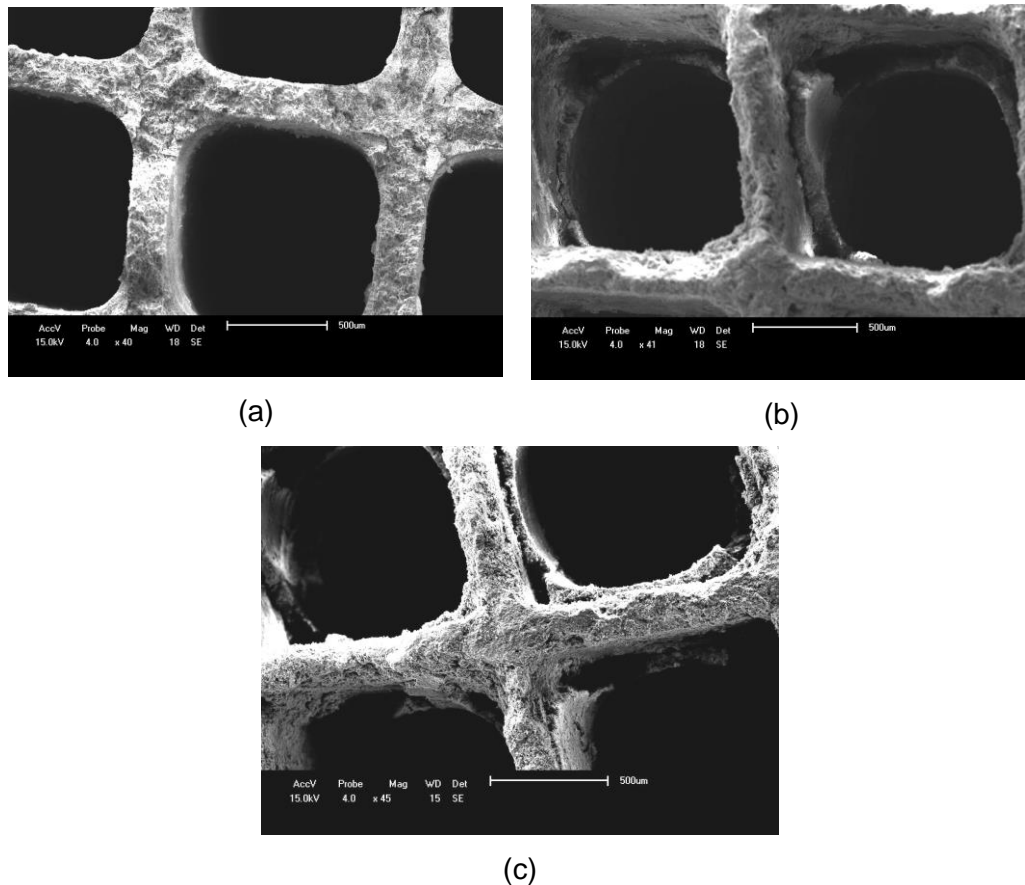
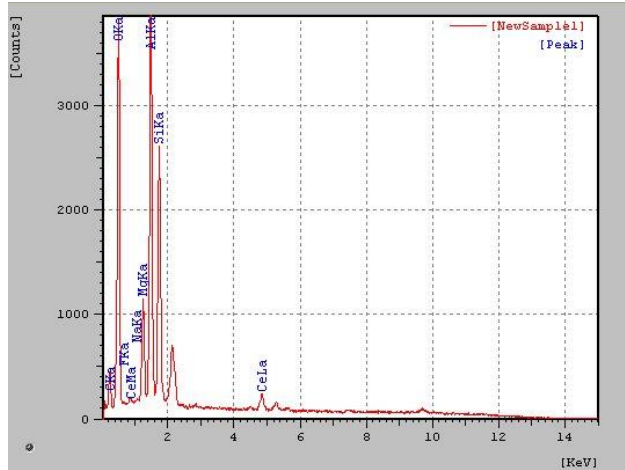


Figura 16. Imagens obtidas por MEV das frações centrais da seção de entrada dos conversores: (a)  $C_0$  – 40 vezes; (b)  $C_{75}$  – 41 vezes; (c)  $C_{115}$  – 45 vezes.

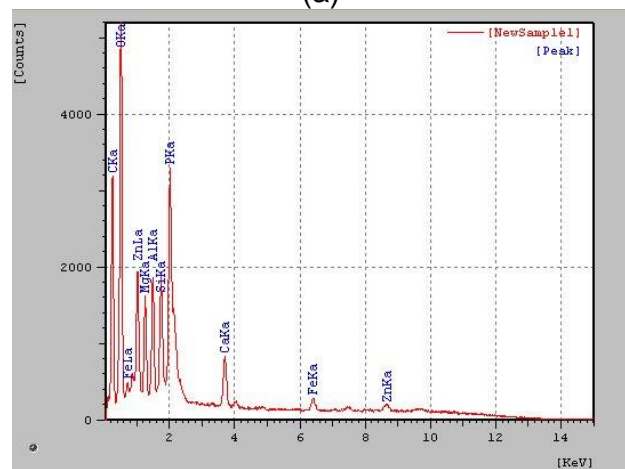
No catalisador novo, Figura 16.a, pode-se observar os canais regulares da cordierita e uma distribuição uniforme do recobrimento catalítico (*washcoat*). O uso dos conversores automotivos após a rodagem de 75 mil, Figura 16.b, ou 115 mil quilômetros, Figura 16.c, acarreta danos físicos à integridade do *washcoat* e ao suporte de cordierita, provavelmente por abrasão e resultante dos efeitos térmicos<sup>47</sup>.

Cada campo mostrado acima foi ampliado 5000 vezes, focalizando-se o *washcoat*, sobre os quais foram obtidos espectros EDS para  $C_0$ ,  $C_{75}$  e  $C_{115}$  (Figura 17). A técnica de EDS acoplada ao MEV permite investigar a composição química superficial das amostras, no entanto a mesma é sensível ao campo escolhido da imagem. Além disso, é preciso considerar que os fótons de raios-X empregados têm uma capacidade de penetração de cerca de 1  $\mu\text{m}$ . Portanto, a depender do campo escolhido, o *washcoat* e/ou o substrato monolítico podem ser detectados, como pode ser visto pelos teores de Mg, Ca e Si nos espectros da Figura 17.



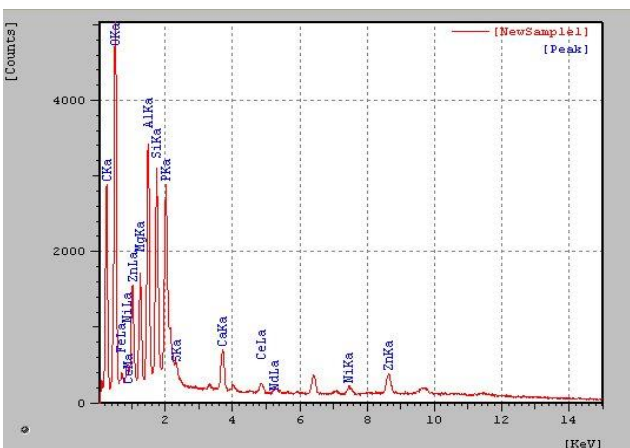
(a)

Elemento	Intensidade	Massa%
C	2,15	8,44
O	20,99	51,76
F	0,42	0,90
Na	0,40	0,40
Mg	5,51	4,30
Al	20,71	16,38
Si	13,63	11,63
Ce	0,83	6,19



(b)

Elemento	Intensidade	Massa%
C	17,58	25,72
O	28,94	47,77
Mg	7,68	2,98
Al	8,54	3,20
Si	8,91	3,20
P	16,81	8,12
Ca	3,67	2,65
Fe	0,86	2,18
Zn	0,50	4,16



(c)

Elemento	Intensidade	Massa%
C	15,87	21,71
O	28,05	35,76
Mg	8,31	2,90
Al	17,51	7,79
Si	15,70	4,97
P	14,58	6,14
S	1,42	0,57
Ca	3,05	1,77
Fe	1,58	5,82
Ni	0,64	2,11
Zn	1,46	10,05
Ce	0,79	2,17
Nd	0,08	0,23

Figura 17. Espectros de energia dispersiva de raios-X (EDS) e a análise elemental superficial da fração de entrada do monólito A dos conversores C<sub>0</sub> (a), C<sub>75</sub> (b) e C<sub>115</sub> (c).

A constatação dos elementos C, P, S, Ca, Zn e Fe, na superfície dos conversores C<sub>75</sub> e C<sub>115</sub>, pode ser utilizada para avaliar a intensidade de



envelhecimento das frações dos monólitos do catalisador utilizado no veículo em comparação com o conversor C<sub>0</sub>. O aumento do teor de carbono confirma a deposição de carbonáceos (fuligem) indicada na microscopia óptica. A diminuição no teor de cério pode ter sido acarretada por recobrimento das fases de CeO<sub>2</sub> e/ou Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> por fases inativas e os contaminantes enxofre (S) do combustível, fósforo (P), zinco (Zn) e cálcio (Ca) do óleo lubrificante ou de espécies, a exemplo do Fe, oriundos do sistema metálico<sup>39</sup>. A maior deposição de enxofre na superfície catalítica, observada para a amostra C<sub>115</sub>, é coerente com o uso de combustível nacional, que contém teores elevados de enxofre<sup>20</sup>.

Uma análise mais criteriosa deve ser conduzida a partir de uma análise elementar não somente de um campo específico da superfície, que varia conforme o ponto analisado, mas da amostra como um todo, o que pode ser obtido através da técnica de Fluorescência de Raios-X.

#### 4.1.2.4 Análise elementar por Fluorescência de Raios-X (FRX)

Na Tabela 8, a composição química dos metais ativos (Rh, Pd e Pt), metais dos óxidos promotores (Ce e Zr) e estabilizadores (Ba e La), obtidos por FRX, que participam diretamente no desempenho catalítico de C<sub>0</sub>, C<sub>75</sub> e C<sub>115</sub>, para as frações centrais, e na Tabela 9, para as frações periféricas dos monólitos (A).

Tabela 8. Composição química obtida por FRX dos metais ativos, promotores e estabilizadores nas frações centrais do monólito anterior (A) das seções de entrada (E), média (M) e saída (S) de C<sub>0</sub>, C<sub>75</sub> e C<sub>115</sub>.

Elementos	C <sub>0</sub>			C <sub>75</sub>			C <sub>115</sub>		
	E	M	S	E	M	S	E	M	S
Rh	0,06	0,07	0,06	0,08	0,06	0,11	0,12	0,14	0,15
Pd	0,51	0,47	0,47	0,56	0,68	0,74	—	—	—
Pt	—	—	0,03	—	—	0,01	0,51	0,55	0,54
Ce	8,73	7,75	8,30	7,07	7,06	8,59	9,36	9,58	9,54
Zr	3,03	2,71	3,01	3,18	3,14	3,40	1,09	1,12	1,15
Ba	1,91	1,66	1,72	1,24	1,38	1,82	0,03	0,06	0,02
La	—	0,06	0,04	—	—	0,04	0,34	0,36	0,35

Na Tabela 8, observa-se a ausência de alguns dos metais ativos, promotores e estabilizadores, nas frações centrais dos monólitos A dos catalisadores, enquanto que o Rh, no C<sub>115</sub> apresenta maior teor desse elemento. O período de manufatura dos catalisadores deve ter influenciado nos resultados obtidos desde que, devido aos custos dos metais nobres, os teores dos metais nobres foram sendo alterados gradativamente ao longo do tempo de fabricação da zona central para a zona periférica e ao longo dos canais dos monólitos catalisadores automotivos<sup>35</sup>. As seções média (M) e saída (S) do monólito A de C<sub>115</sub> apresentam maiores teores de Rh possivelmente pelo arraste desse metal nobre causado pelos gases oriundos do motor do veículo aquecidos e com alta pressão.

As análises por FRX das frações centrais e periféricas de C<sub>0</sub>, C<sub>75</sub> e C<sub>115</sub>, estão coerentes com a composição básica do catalisador automotivo, que consiste em um suporte de cordierita sintética (2MgO.2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.5SiO<sub>2</sub>), o *washcoat* de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, os metais ativos Rh, Pd e Pt, os promotores óxidos de Ce e Zr, os estabilizadores da alumina óxidos de Zr, Ba e/ou La. As seções de saída de C<sub>75</sub> e C<sub>115</sub> apresentam maior teor de Rh possivelmente por sofrerem menor desgaste do impacto dos gases aquecidos, ou pelo arraste de Rh por esses mesmos gases enriquecendo a seção de saída.

A platina (Pt) praticamente inexistente nas frações centrais e periféricas de C<sub>0</sub> e C<sub>75</sub>, enquanto Pd é inexistente na fração central de C<sub>115</sub>. Essa diferença provém do aperfeiçoamento da tecnologia para os catalisadores, ao longo dos anos, quando mudou o perfil dos metais ativos de Pt/Rh para Pd/Rh na 4ª geração de TWC<sup>4</sup>.

Na Tabela 9, os elementos nas frações periféricas apresentam dados variados. As composições químicas diferentes, em razão do processo de fabricação, podem ser influenciadas pela pressão menor na zona periférica dos monólitos anteriores dos conversores C<sub>0</sub>, C<sub>75</sub> e C<sub>115</sub>.

O elemento Ce exibe uma concentração muito maior do que os demais elementos principalmente em relação às frações de C<sub>115</sub>, comprovando que apesar da fabricação em período diferente, o catalisador envelhecido conserva o teor de Ce. A fração periférica, por sofrer menor desgaste pelos gases aquecidos do motor, apresenta em geral teores maiores dos elementos. Possivelmente, o gradiente de temperatura e a fluidodinâmica estejam favorecendo o arraste de partículas dos elementos da zona central para a zona periférica (Tabelas 8 e 9).

Outros elementos determinados por FRX se originam da composição das peças metálicas do motor, da descarga, do combustível e do óleo lubrificante, p.ex., P, S, Ca, Fe, Ni, Zn, Cu, Pb, Cd, Cr etc. e são tratados na literatura como venenos possivelmente pela deposição nos poros e bloqueio dos sítios catalíticos<sup>66</sup>.

Tabela 9. Composição química obtida por FRX dos metais ativos, promotores e estabilizadores nas frações periféricas do monólito anterior (A) das seções de entrada (E), média (M) e saída (S) de C<sub>0</sub>, C<sub>75</sub> e C<sub>115</sub>.

Elementos / %	C <sub>0</sub>			C <sub>75</sub>			C <sub>115</sub>		
	E	M	S	E	M	S	E	M	S
Rh	0,13	0,10		0,09	0,06	0,08	0,14	0,21	0,18
Pd	0,78	0,68	0,49	0,55	0,56	0,78	0,02	0,03	—
Pt	—	—	—	—	—	—	0,63	0,59	0,63
Ce	8,91	8,72	7,77	6,68	7,73	9,36	10,43	10,13	11,13
Zr	3,72	3,54	2,89	2,91	3,32	3,84	1,31	1,24	1,39
Ba	2,06	1,63	1,52	1,17	1,35	2,05	—	—	—
La	—	—	—	—	—	—	0,39	0,39	0,41

Os teores de alguns desses elementos, obtidos por FRX, considerados como venenos para os catalisadores automotivos, podem ser comparados pelas Figuras 18.a e 18.b, com base nos dados do Apêndice D, para as frações centrais, e Apêndice E, para as frações periféricas, das seções de entrada (E) dos monólitos anteriores (A) dos conversores C<sub>75</sub> e C<sub>115</sub>, comparados com as frações similares do conversor C<sub>0</sub>. Pelos dados organizados nos Apêndices D e E, e pelas Figuras 18.a e 18.b, observa-se que a deposição dos venenos é maior na fração periférica da seção de entrada (E) é dos conversores C<sub>75</sub> e C<sub>115</sub>, causada pelo envelhecimento no veículo. Os resultados comprovaram a ausência dos elementos P e S em C<sub>0</sub>.

O aumento do teor de fósforo (P) no monólito A, tanto nas frações centrais como nas periféricas de C<sub>75</sub> e, principalmente, C<sub>115</sub> (Figuras 18.a e 18.b) pode ser devido à formação de fosfatos<sup>64</sup>, tais como CePO<sub>4</sub> (principalmente), Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, e misturas como CaZn<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, MgZn<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, e (ZnMg)<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

O enxofre (S) proveniente do combustível pode interagir com a alumina ou com o cério, formando sulfatos, atuando como veneno catalítico dos sítios

metálicos (Rh, Pd e/ou Pt). As interações do enxofre com as espécies presentes no catalisador automotivo são complexas. O enxofre está presente na gasolina como uma grande quantidade de compostos orgânicos que são convertidos no motor a  $\text{SO}_2$  ou  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . O  $\text{SO}_3$  pode ser formado e, pela natureza fortemente ácida, reage com componentes básicos ou anfóteros do *washcoat*, incluindo alumina e óxido de cério<sup>59</sup>. As Figuras 18.a e 18.b, e os dados dos Apêndices D e E, comprovam que o depósito de compostos de S é maior na fração periférica de C<sub>115</sub>, sugerindo que a menor fluxo nessa zona deve causar maior deposição de compostos de enxofre.

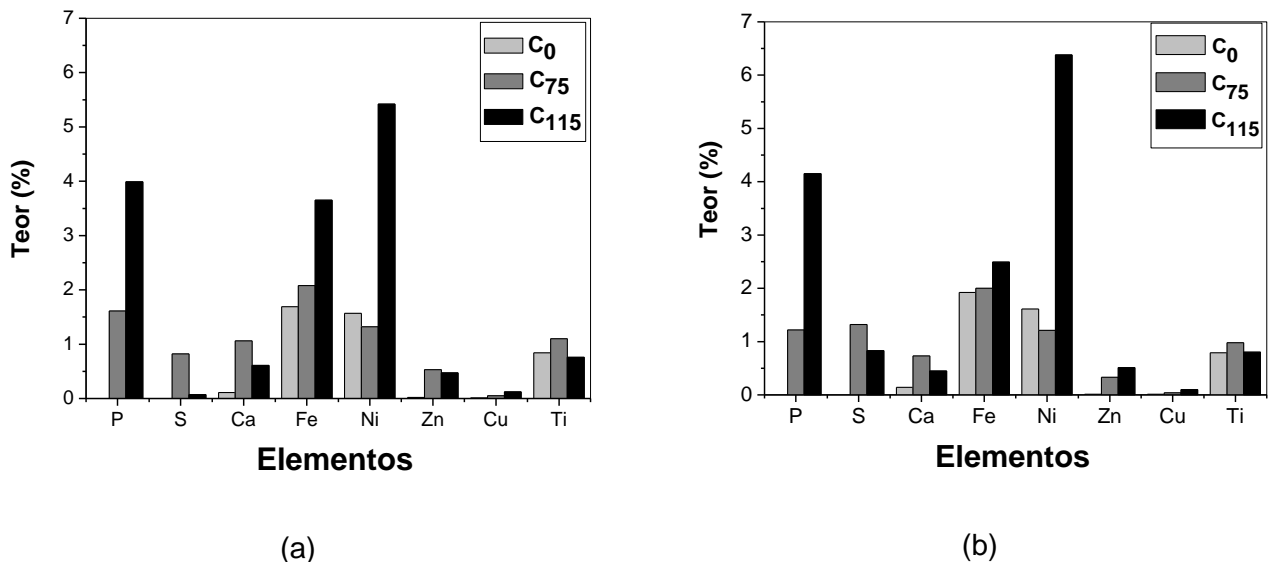


Figura 18: Análise elemental por FRX de venenos depositados nas frações centrais (a) e periféricas (b) das seções de entrada (E) dos monólitos anteriores de C<sub>0</sub>, C<sub>75</sub> e C<sub>115</sub>.

Os elementos cálcio (Ca) e Zn (zinco) oriundos do óleo lubrificante, não apresentam teores elevados para as frações centrais e periféricas dos catalisadores. O cálcio apresenta um teor mais alto para C<sub>75</sub>, enquanto que Zn não foi encontrado para o catalisador novo (C<sub>0</sub>). Os elementos ferro (Fe) e níquel (Ni) apresentam elevados teores para as frações analisadas, tendo um aumento considerável quando se observa o catalisador C<sub>115</sub>, comprovando que o envelhecimento no veículo acarreta depósito de materiais desgastados do motor e da descarga automotiva.

O cobre (Cu) e o (Ti) titânio apresentam teores baixos e semelhantes quando se comparam as frações centrais e periféricas dos catalisadores.

#### 4.1.2.5 Micro-análises de carbono e enxofre

As micro-análises visam complementar a análise elementar por fluorescência de raios-X (FRX) das espécies de determinação menos eficiente por este método, a exemplo de carbono (C) e enxofre (S).

A deposição diferenciada de carbonáceos e de compostos de enxofre, nos canais dos monólitos do conversor C<sub>115</sub>, ficou evidenciada pelos resultados de micro-análises de carbono e enxofre (Tabela 10).

Os materiais oriundos do motor e da descarga vão se depositando ao longo dos canais dos monólitos. Pela Tabela 10, pode-se verificar que os teores de C e S diminuem ao longo das seções E, M e S do monólito A de C<sub>115</sub>.

Tabela 10. Teores de carbono (C) e enxofre (S) nas frações centrais e periféricas das seções de entrada (E), média (M) e de saída (S) do monólito A de C<sub>115</sub>.

Fração	C (%)			S (%)		
	E	M	S	E	M	S
central	0,055	0,006	0,010	0,064	0,022	0,039
periférica	0,943	-	-	0,290	-	-

Comparando as frações periféricas e centrais, observa-se que a deposição de derivados de C e S é maior na zona periférica do monólito, onde os canais sofrem menor ação dos gases aquecidos do motor veicular. Os valores maiores de C e S, obtidos por EDS (Figura 16), devem-se a um campo específico da superfície, enquanto os obtidos por micro-análises resultam da análise da amostra como um todo (*bulk*).

#### 4.1.2.6 Termogravimetria (TG)

Os resultados das análises termogravimétricas relativas à variação de massa, referente aos depósitos sobre os canais dos monólitos A de C<sub>0</sub>, C<sub>75</sub> e C<sub>115</sub>, estão organizados na Tabela 11. Os valores foram obtidos na faixa de temperatura de 573 a 1073 K (300 a 800°C), a qual corresponde à região de queima dos carbonáceos.

Pela Tabela 11, observa-se que a perda de massa na fração periférica de C<sub>75</sub> e C<sub>115</sub> é maior que a observada para a fração central dos respectivos catalisadores, devido a que a região central dos monólitos fica sujeita a maior vazão

dos gases aquecidos oriundos do motor, comprovando menor deposição de material carbonáceo nessa zona.

Tabela 11. Perda de massa (%) por termogravimetria das frações centrais e periféricas das seções de entrada (E) dos monólitos A de C<sub>0</sub>, C<sub>75</sub> e C<sub>115</sub>, entre 573 a 1073K.

Catalisador	Fração central	Fração periférica
C <sub>0</sub>	0,4	0,7
C <sub>75</sub>	1,0	1,8
C <sub>115</sub>	1,2	3,2

As perdas de massa observadas em C<sub>0</sub> podem ser atribuídas à decomposição dos aditivos orgânicos empregados na preparação dos monólitos. Para C<sub>75</sub> e C<sub>115</sub> as perdas de massa são mais acentuadas do que para C<sub>0</sub>, indicando que houve formação de compostos carbonáceos durante o envelhecimento.

#### 4.1.2.7 Difratometria de raios-X (DRX)

A natureza das fases cristalinas, presentes nas frações centrais e periféricas das seções E dos monólitos A de C<sub>0</sub>, C<sub>75</sub> e C<sub>115</sub>, foi analisada por difratometria de raios-X e os resultados estão mostrados na Figura 19.

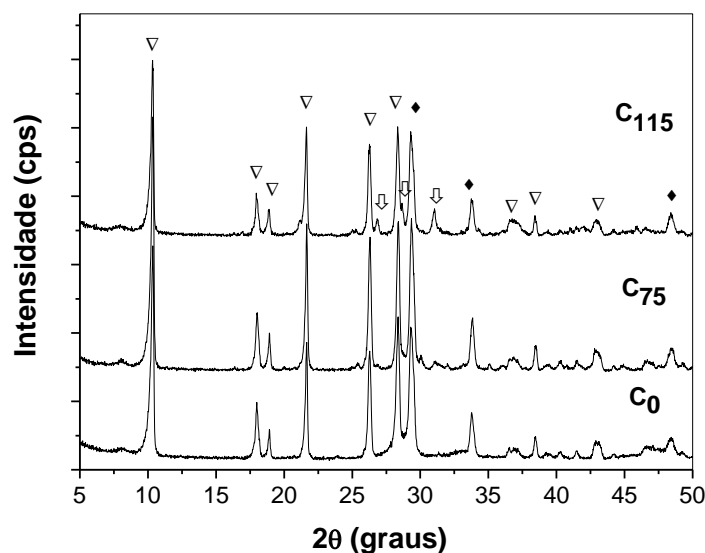


Figura 19. Difratogramas de raios-X das seções de entrada (E) das frações centrais dos monólitos A de C<sub>0</sub>, C<sub>75</sub> e C<sub>115</sub>. Os símbolos sinalizam: ▽, cordierita; ◆, Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub>; ↓, CePO<sub>4</sub>.

A Figura 19 apresenta os difratogramas de raios-X das seções de entrada (E) das frações centrais dos monólitos A de C<sub>0</sub>, C<sub>75</sub> e C<sub>115</sub>, na região para 2θ entre 5° e 80°. Os picos de 2θ observados para C<sub>0</sub> a 18,02°; 18,92°; 21,64°; 26,24°; 28,38°; 36,92° e 38,46°, correspondem às reflexões da cordierita, e a 29,34° e 33,78°, devido ao óxido misto Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub>. Para os catalisadores C<sub>75</sub> e C<sub>115</sub>, picos adicionais aparecem em 26,86°; 28,68° e 31,02°, evidenciando a formação de ortofosfato de cério (CePO<sub>4</sub>)<sup>66, 67</sup>.

O pico de reflexão do CePO<sub>4</sub>, a 28,80°, foi superposta com linha da cordierita e do óxido misto de Ce e Zr. Observa-se o pico de difração em 2θ = 28° alargamento de pico em 2θ = 31,9°, sugerindo a formação de CePO<sub>4</sub>, caracterizado ainda por picos de difração de baixa intensidade em 2θ = 28,85° e 29,96°.

As espécies presentes no *washcoat*, promotores e estabilizadores podem formar a hexaluminato de Ce, Mg e Ba (CeBa<sub>0,13</sub>Mg<sub>0,87</sub>Al<sub>11</sub>O<sub>17</sub>), evidenciado pela presença dos picos fracos a 32,02° e 36°. Contudo, essa fase foi constatada apenas nos difratogramas de raios-X da fração bruta de C<sub>115</sub> no estudo sobre a regeneração da atividade catalítica (item 4.2).

Os dados obtidos das análises, por EDS, FRX e micro-análises de carbono e enxofre, evidenciaram que a deposição dos venenos catalíticos é frequentemente maior na seção de entrada (E) do monólito anterior (A), dos catalisadores envelhecidos C<sub>75</sub> e C<sub>115</sub>, por ser essa seção a inicial que recebe de imediato e sem transformação os gases quentes do motor. O fluxo menor de gases sobre as frações periféricas do monólito determina maior deposição de materiais nestas regiões.

#### 4.1.2.8 Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS)

As frações centrais das seções de entrada (E) do monólito A de C<sub>0</sub>, C<sub>75</sub> e C<sub>115</sub>, foram analisadas por XPS para avaliar a composição da superfície mais externa do catalisador, as mudanças no estado de oxidação e ambiente químico sofridas pelos elementos e na determinação da concentração superficial de metais na superfície externa.

As presenças de Ce, C, S e P nas superfícies de C<sub>0</sub>, C<sub>75</sub> e C<sub>115</sub>, obtidas por XPS, são indicadas pelas concentrações atômicas relativas nas superfícies (Tabelas 12 a 16) e nos espectros específicos de cada elemento (Figuras 20 a 23).

Tabela 12. Concentrações atômicas relativas nas superfícies dos conversores C<sub>0</sub>, C<sub>75</sub> e C<sub>115</sub> obtidas por XPS.

Elemento	C <sub>0</sub>	C <sub>75</sub>	C <sub>115</sub>
Ce <sup>4+</sup>	1,5	0,1	0,2
C	10,1	30,9	27,2
P	0,0	2,0	2,1
S	0,0	1,7	1,0
O	88,4	65,3	69,5
Total	100.0	100.0	100.0

A análise dos valores de concentração relativa de C e S, na Tabela 12, indica maiores concentrações superficiais desses elementos na amostra de C<sub>75</sub>. A concentração de Ce, na forma do íon Ce<sup>4+</sup>, apresenta-se muito baixa em C<sub>75</sub> e C<sub>115</sub>, comparada com C<sub>0</sub>. Essa é uma indicação de perda da capacidade redox do par Ce<sup>3+</sup>/Ce<sup>4+</sup> na promoção da atividade catalítica dos conversores mais velhos.

#### 4.1.2.8.1 Análise do Ce3d

Os espectros de XPS na região Ce3d são mostrados na Figura 20 e as energias de ligação, na Tabela 13, para os catalisadores C<sub>0</sub>, C<sub>75</sub> e C<sub>115</sub>.

Utilizando a convenção de Burroughs<sup>85, 86</sup>, os picos para Ce3d<sub>3/2</sub> são indicados por U, enquanto que para Ce3d<sub>5/2</sub>, utiliza-se a letra V. No caso da céria (óxido de Ce<sup>4+</sup>), podem ser obtidos os picos V, V'' e V''' para Ce3d<sub>5/2</sub> e U, U'' e U''' para Ce3d<sub>3/2</sub>, identificados segundo sua energia de ligação.

Para o óxido de Ce<sup>3+</sup>, podem ser observados picos V<sup>o</sup> e V' para Ce3d<sub>5/2</sub> e U<sup>o</sup> e U' para Ce3d<sub>3/2</sub>. Larese<sup>45</sup> afirma que se pode obter mais de dez picos na coexistência de Ce<sup>4+</sup> e Ce<sup>3+</sup>.

O espectro típico da céria (Figura 20) aparece somente na amostra C<sub>0</sub> com a presença da raia U''' bem definida a 916,0 eV, atribuída ao Ce<sup>4+</sup>. Para C<sub>115</sub>, esta raia diminui em intensidade sugerindo a presença do Ce<sup>3+</sup>, associada à formação do CePO<sub>4</sub>. Outra indicação do Ce<sup>3+</sup> é a ausência do vale entre os picos V' e V'' de C<sub>75</sub> e C<sub>115</sub>.



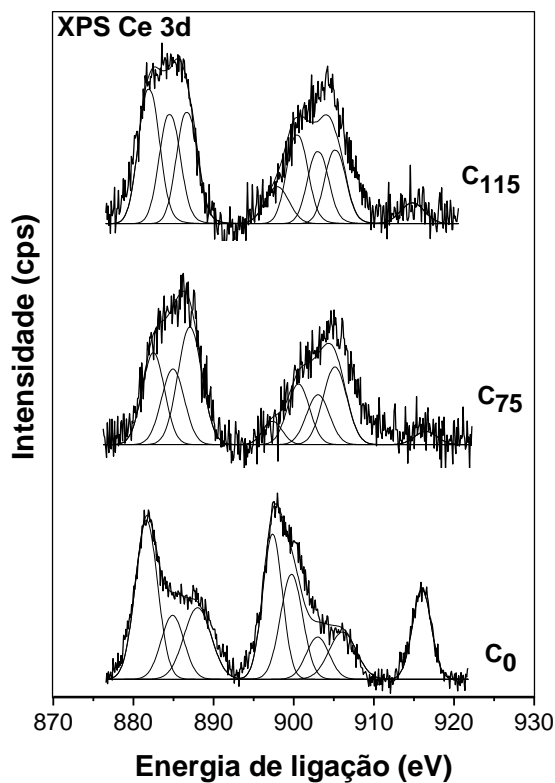


Tabela 13. Energia de ligação (eV) de Ce3d dos catalisadores C<sub>0</sub>, C<sub>75</sub> e C<sub>115</sub>

Picos	Energia de ligação (eV)		
	C <sub>0</sub>	C <sub>75</sub>	C <sub>115</sub>
V <sup>0</sup>	881,6	882,5	881,8
V'	884,9	884,9	884,4
V''	888,0	887,0	886,6
V'''	897,4	897,4	897,9
U'''	916,0	916,5	914,8

Figura 20. Espectros obtidos por XPS na região Ce3d das frações centrais das seções de entrada dos monólitos de C<sub>0</sub>, C<sub>75</sub> e C<sub>115</sub>.

#### 4.1.2.8.2 Análise do C1s

Os espectros de XPS na região C1s nos catalisadores C<sub>0</sub>, C<sub>75</sub> e C<sub>115</sub> são mostrados na Figura 21. A deconvolução dos picos mostrou-se mais complexa para a fração de C<sub>115</sub>. Os demais picos das amostras são quase simétricos, mas com pequeno alargamento na direção da região de alta energia. O pico em 284,8 eV, presente nas três amostras, está associado com átomos de carbono ligados a átomos de carbono ou hidrogênio, em espécies pré-grafíticas<sup>87</sup>.

A assimetria sugere que os átomos de carbono estão ligados a grupos C – O. A amostra que apresentou picos mais assimétricos foi a do catalisador C<sub>115</sub>. Esta atribuição é coerente com a presença de um pico em 287,6 eV é comumente atribuído a átomos de carbono de grupo carbonila (C = O). O pico com energia de ligação de 289,1eV, encontrada na amostra usada C<sub>75</sub>, está associado a presença de grupos carboxila (COOH) ou carboxilato (COO<sup>-</sup>) superficiais.

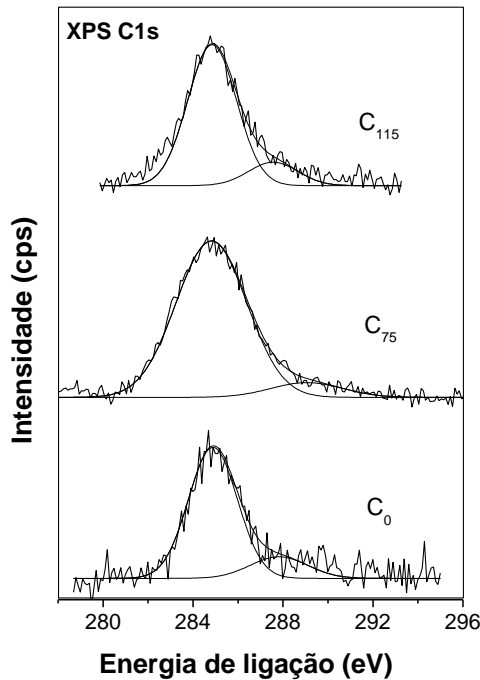


Tabela 14. Energia de ligação (eV) de C1s dos catalisadores C<sub>0</sub>, C<sub>75</sub> e C<sub>115</sub>, obtidas por XPS

Catalisador	Energia de ligação (eV)		
C <sub>0</sub>	284,8	287,8	-
C <sub>75</sub>	284,8	-	289,1
C <sub>115</sub>	284,8	287,6	-

Figura 21. Espectros obtidos por XPS na região C1s das frações centrais das seções de entrada dos monólitos de C<sub>0</sub>, C<sub>75</sub> e C<sub>115</sub>.

#### 4.1.2.8.3 Análise do P2p

Na Figura 22, estão representados os espectros e, na Tabela 15, as energias de ligação, obtidos por XPS, para a região P2p das frações centrais das seções E dos monólitos A de C<sub>0</sub>, C<sub>75</sub> e C<sub>115</sub>.

As energias de ligação observadas para os ortofosfatos estão entre 132 e 133 eV, enquanto para os pirofosfatos e metafosfatos, os picos aparecem entre 133 e 134 eV, respectivamente<sup>88</sup>. Observando os espectros dos catalisadores C<sub>75</sub> e C<sub>115</sub>, na Figura 22 e as correspondentes energias de ligação na Tabela 15, pode-se sugerir que os fosfatos formados na superfície são uma mistura dos tipos pirofosfatos e metafosfatos. O não aparecimento de pico para C<sub>0</sub> indica a ausência de qualquer tipo de fosfato na sua superfície.

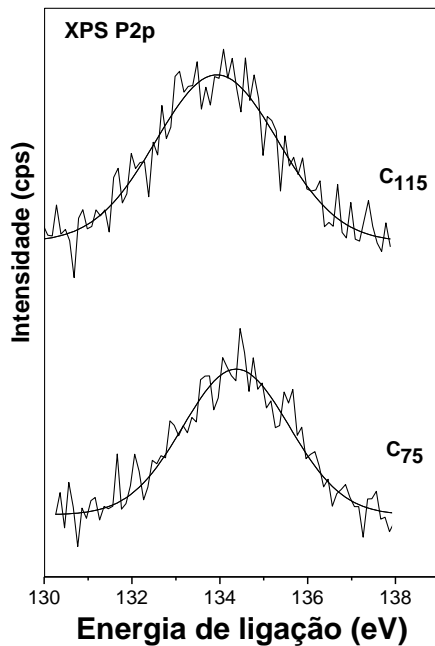


Tabela 15. Energias de ligação para P2p dos conversores C<sub>0</sub>, C<sub>75</sub> e C<sub>115</sub>, obtidas por XPS

Catalisador	Energia de ligação (eV)
C <sub>0</sub>	—
C <sub>75</sub>	134,4
C <sub>115</sub>	133,9

Figura 22. Espectros de XPS na região P2p das frações de C<sub>0</sub>, C<sub>75</sub> e C<sub>115</sub>.

#### 4.1.2.8.4 Análise do S2p

Na Figura 23, espectros obtidos por XPS na região S2p das frações centrais das seções de entrada dos monólitos de C<sub>0</sub>, C<sub>75</sub> e C<sub>115</sub>. As energias de ligação do orbital S2p estão representadas na Tabela 16.

A energia de ligação do S2p observada para o espectro do catalisador C<sub>75</sub> foi 169,9 eV, associada à formação de sulfatos superficiais, enquanto que os valores mais baixos, observados para o catalisador C<sub>115</sub> (168,2 eV), são geralmente associados à formação de sulfitos superficiais<sup>89</sup>.

A formação de sulfitos, possivelmente, deve-se ao fato da superfície de C<sub>115</sub> não ter oxigênio ativo suficiente para oxidar o SO<sub>2</sub>, proveniente do combustível, a SO<sub>3</sub> que interagiria com óxidos básicos presentes e formaria os sulfatos.

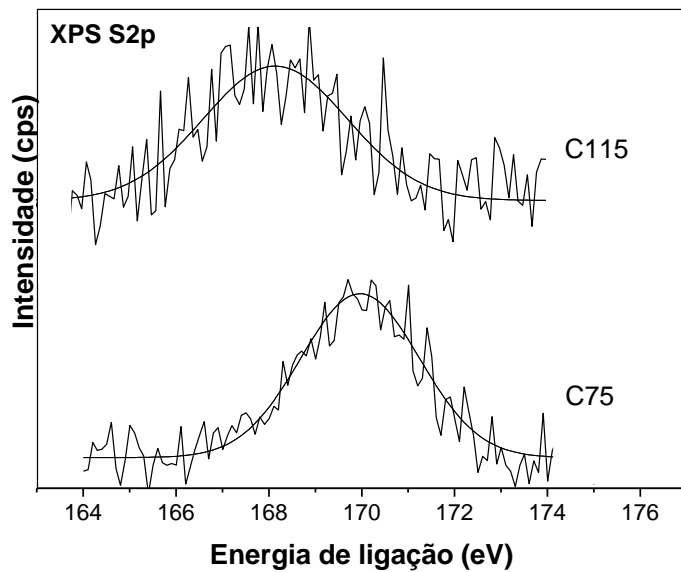


Tabela 16. Energias de ligação para S2p dos conversores C<sub>0</sub>, C<sub>75</sub> e C<sub>115</sub>, obtidas por XPS

Catalisador	Energia de ligação (eV)
C <sub>0</sub>	—
C <sub>75</sub>	169,9
C <sub>115</sub>	168,2

Figura 23. Espectros obtidos por XPS na região S2p das frações centrais das seções de entrada dos monólitos de C<sub>0</sub>, C<sub>75</sub> e C<sub>115</sub>.

#### 4.1.2.9 Avaliação textural

Na Tabela 17, são mostradas as mudanças nas propriedades texturais, como consequência do uso dos conversores catalíticos em condições reais.

Os dados na Tabela 17 sugerem que as condições de altas temperaturas, do fluxo aquecido e com alta pressão dos gases do motor e a deposição de espécies químicas de várias fontes, causam alterações significativas na superfície catalítica. O fenômeno afeta também as frações periféricas dos conversores que recebem menor vazão dos gases oriundos do motor.

Nas frações de C<sub>75</sub> e C<sub>115</sub>, os valores de área BET e volume de poro são bem menores do que os observados para o conversor C<sub>0</sub>. Espera-se que quanto maior o tempo de uso do TWC, maiores as consequências nas propriedades texturais dos catalisadores.

Apesar da manufatura em período diferente, a diminuição de área observada para os catalisadores C<sub>75</sub> e C<sub>115</sub> pode ser atribuída tanto ao bloqueio do sistema poroso dos monólitos pela deposição de materiais inativos, bem como por sinterização (perda de porosidade) do *washcoat* de alumina por ação térmica.

Tabela 17. Propriedades texturais das frações centrais e periféricas da seção de entrada (E) do monólito anterior de C<sub>0</sub>, C<sub>75</sub> e C<sub>115</sub>

Propriedades texturais	Fração central			Fração periférica		
	C <sub>0</sub>	C <sub>75</sub>	C <sub>115</sub>	C <sub>0</sub>	C <sub>75</sub>	C <sub>115</sub>
Área BET (m <sup>2</sup> /g)	28,80	0,62	3,01	35,91	1,08	9,77
Volume de poro (cm <sup>3</sup> /g) <sup>a</sup>	0,067	0,003	0,014	0,081	0,004	0,030
Tamanho de poro (Å) <sup>a</sup>	92,99	178,41	184,46	90,36	160,39	123,68

<sup>a</sup> Determinado pelo método BJH.

As medidas do volume de poro e tamanho de poro confirmam os efeitos causados nessas propriedades pelo envelhecimento catalítico. Enquanto que o volume de poro diminui drasticamente de C<sub>0</sub> para C<sub>75</sub> ou C<sub>115</sub>, os valores de tamanho de poro aumentam e se aproximam nos conversores mais velhos, devendo esses efeitos afetar a atividade catalítica desses exemplares.

As isotermas de adsorção das frações centrais e periféricas das seções de entrada do monólito anterior (A) de C<sub>0</sub> e C<sub>115</sub> são mostradas na Figura 24.a - d.

As isotermas do catalisador C<sub>0</sub> (Figura 24.a e b), correspondem ao tipo IV (classificação da IUPAC) típicas de sólidos mesoporosos, com poros entre 2 a 50 nm. As formas das histereses associados ao processo de condensação capilar, resultantes do preenchimento dos poros a  $p/p_0 < 1$ , são assemelhadas ao tipo H3 que não exibe uma adsorção limitante a altos  $p/p_0$ <sup>90</sup>.

O *loop* de histerese do tipo H3 é típico para materiais com poros em forma de fendas, originados por partículas em forma de placa<sup>91</sup>. As isotermas do catalisador C<sub>115</sub> (Figura 24.c e d) são mais semelhantes às do tipo III e estão associadas a materiais macroporosos ou não-porosos.

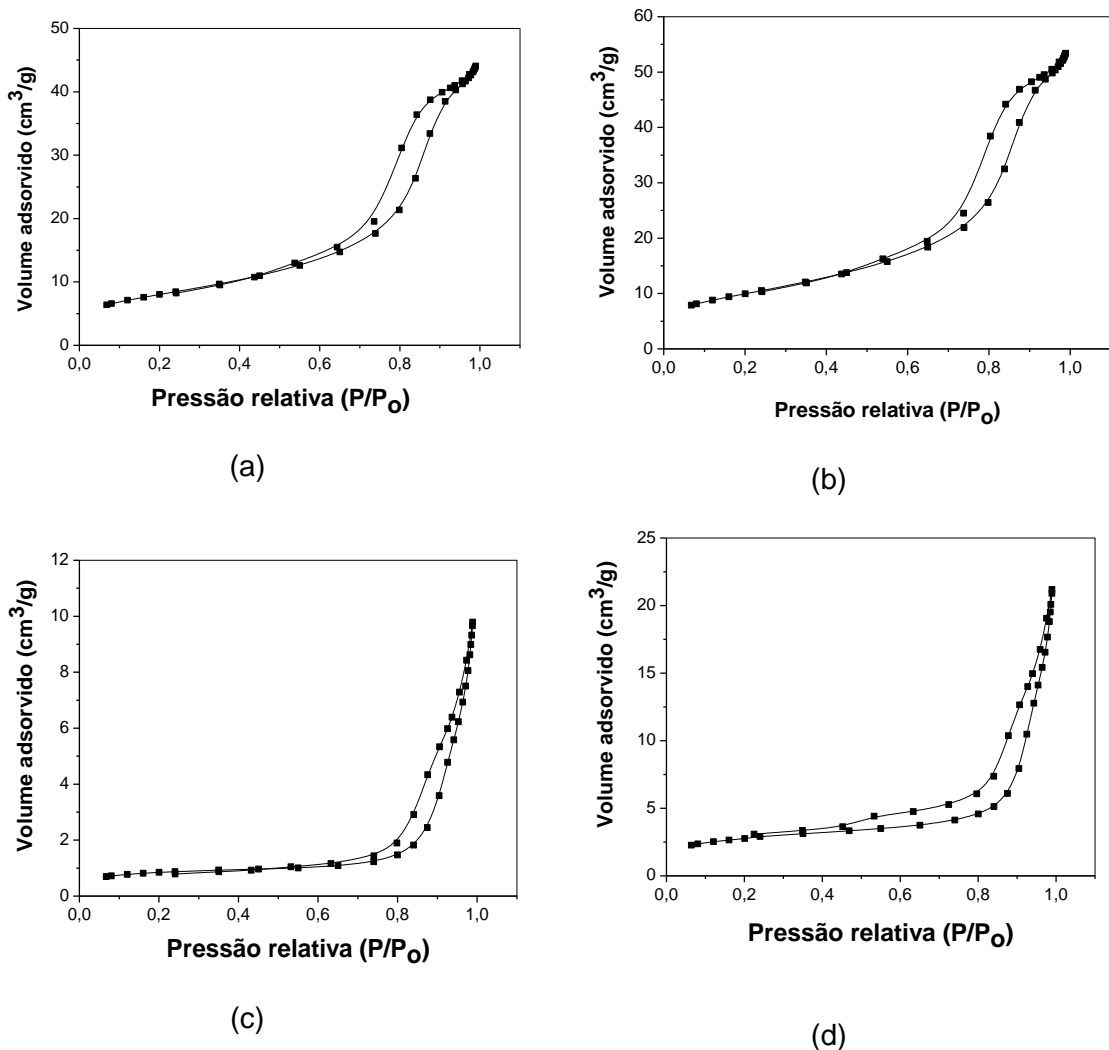


Figura 24. Isothermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> sobre as seções de entrada do monólito anterior do conversor: frações central (a) e periférica (b) de C<sub>0</sub>; frações central (c) e periférica (d) de C<sub>115</sub>.

#### 4.1.2.10 Análises de TPR

Para complementar a investigação sobre a dispersão das fases ativas dos metais nobres nas superfícies de C<sub>0</sub>, C<sub>75</sub> e C<sub>115</sub>, foi realizada análise por redução termoprogramada (TPR), cujos resultados estão mostrados na Figura 25. As características das curvas de redução na Figura 25 podem ser justificadas considerando as contribuições das seguintes espécies: a) óxidos de metais nobres formados durante o pré-tratamento oxidante (PdO, PtO<sub>2</sub>, Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, etc) e b) redução do Ce(IV) para Ce(III) no CeO<sub>2</sub> ou Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub><sup>17, 55, 70</sup>. Para C<sub>0</sub>, observam-se dois picos de redução: i) em 61°C, com um ombro em 76°C, referente à redução de óxido de paládio (PdO) com diferentes tamanhos de cristalito e/ou interações com o suporte, bem como à absorção de H<sub>2</sub> para formação de hidreto de paládio<sup>92</sup>; ii) um pico largo

é observado em torno de 358°C como contribuição das espécies redutíveis em geral do *washcoat*, de acordo com os resultados de FRX (item 4.1.2.4).

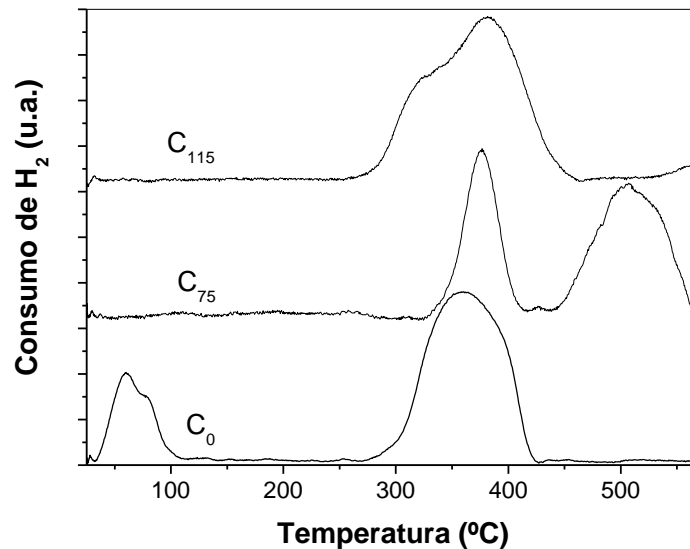


Figura 25. Perfis de TPR das frações centrais da seção de entrada (E) do monólito A dos conversores C<sub>0</sub>, C<sub>75</sub> e C<sub>115</sub>

Como consequência do envelhecimento do catalisador, pode-se observar que no catalisador C<sub>75</sub> o pico em baixa temperatura desaparece, sugerindo que o paládio torna-se inacessível durante as transformações na superfície catalítica. Por outro lado, são observados picos largos em 373 e 505°C indicando que as espécies dos metais nobres foram distribuídas na superfície e/ou mudança no estado de oxidação do cério. Para o catalisador C<sub>115</sub>, em cujo lote de fabricação não se utilizava paládio e sim platina, observa-se um pico em 380°C, com um ombro bem definido em 324°C. Neste caso, é preciso considerar a redução do óxido de Pt(IV) e de outras espécies contaminantes e suas diferentes interações com o suporte catalítico. Além disso, observa-se um desvio positivo da linha de base, sugerindo a existência de um pico de redução em temperaturas superiores a 570°C. Este pico pode ser interpretado da mesma forma que o observado a 505°C para o catalisador C<sub>75</sub>, significando diminuição da capacidade de armazenamento de oxigênio. Os picos na região entre 358 e 450°C são atribuídos normalmente às espécies redutíveis no *washcoat* Pt, Rh, Ce(IV). O deslocamento dos picos para temperaturas maiores de redução pode ser usado como um critério para avaliar a desativação catalítica pela diminuição da capacidade de armazenar oxigênio (*oxygen storage capacity, OSC*)<sup>17</sup>.

#### 4.1.2.11 Quimissorção de hidrogênio

Os resultados de análise elementar, área metálica e dispersão são mostrados na Tabela 18. Os dados obtidos para a área metálica e dispersão estão de acordo com as mudanças morfológicas observadas por MEV e adsorção de N<sub>2</sub>. Pelos dados da Tabela 18, observa-se que a área metálica e a dispersão diminuem abruptamente do catalisador C<sub>0</sub> para o C<sub>75</sub>, sugerindo sinterização dos metais nobres pelo uso.

Tabela 18. Teor dos metais ativos, área metálica e dispersão de frações de C<sub>0</sub>, C<sub>75</sub> e C<sub>115</sub>.

Catalisador	Pd (%)	Rh (%)	S <sub>metálica</sub> (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	D (%)
C <sub>0</sub>	0,51	0,06	0,376	15,1
C <sub>75</sub>	0,56	0,06	0,010	0,4
C <sub>115</sub>	0,51 <sup>a</sup>	0,12	0,105	6,0

<sup>a</sup> Teor em platina (Pt).

Por se tratar de um lote fabricado em período diferente dos C<sub>0</sub> e C<sub>75</sub>, o catalisador C<sub>115</sub> utilizava platina (Pt), como fase ativa, e a tentativa de comparar os valores de área metálica e dispersão com paládio (Pd) torna-se pouco apropriada.

## 4.2 REGENERAÇÃO DE CATALISADOR AUTOMOTIVO

Os processos de remoção das fases inativas da superfície das frações do catalisador C<sub>115</sub>B compreenderam:

- a) lixiviação assistida por ultra-som (LUS), utilizando diferentes solventes e soluções ácidas (item 4.2.1);
- b) tratamento com fluido supercrítico de CO<sub>2</sub> (FSC), com e sem metanol (item 4.2.2).

As frações tratadas de C<sub>115</sub>B pelos processos LUS e FSC foram submetidas aos testes catalíticos (item 3.2.1), e, posteriormente, aquelas de melhores desempenhos catalíticos foram caracterizadas (item 3.3.1) para investigar as transformações devido aos tratamentos visando a regeneração catalítica.



## 4.2.1 Lixiviação assistida por ultra-som (LUS) das frações de C<sub>115</sub>

### 4.2.1.1 Testes catalíticos

Os resultados dos testes catalíticos na redução catalítica de NO por CO a 450°C das frações após a lixiviação assistida por ultra-som (LUS), com solventes e soluções ácidas, estão tabelados no Apêndice F e representados na Figura 26.

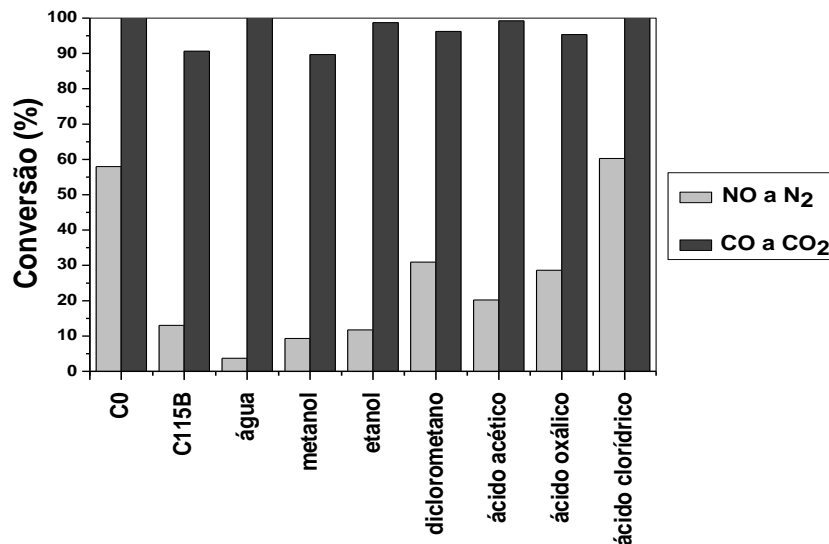


Figura 26. Conversões a 450°C na redução catalítica de NO com CO após lixiviação assistida por ultra-som com solventes e soluções ácidas das frações de C<sub>115</sub>B.

Pela Figura 26, as amostras tratadas por lixiviação em ultra-som, empregando água, metanol ou etanol, exibem taxas de conversão de NO a N<sub>2</sub> menores do que a fração bruta de C<sub>115</sub>, sugerindo que não são meios eficientes na remoção de fases inativas para a regeneração catalítica.

As lixiviações com diclorometano, ácido acético, ácido oxálico e ácido clorídrico diluído são mais eficientes na recuperação da conversão de NO para N<sub>2</sub>, do que os outros meios. Comparando a fração bruta (C<sub>115</sub>B) apenas com a fração lixiviada com HCl 5% (C<sub>115</sub>HCl), pode-se verificar que houve uma significativa conversão de NO a N<sub>2</sub>. Para a conversão de CO a CO<sub>2</sub>, os meios de lixiviação testados resultaram em valores próximos para todas as amostras.

Apesar de HCl, como ácido forte, ser desaconselhado para a limpeza de superfícies pela possibilidade de afetar o substrato catalítico<sup>39</sup>, a solução aquosa a 5% do HCl foi o meio mais eficiente na extração das fases inativas com repercussão na atividade catalítica.

Credita-se ao método de regeneração com HCl diluído a possibilidade de redispersão dos metais nobres na camada mais externa do *washcoat*, acesso aos microporos e remoção de P e S.

#### 4.2.1.2 Caracterização

Pelos testes catalíticos, ficou comprovado que as lixiviações com diclorometano, ácido acético, ácido oxálico e ácido clorídrico diluído foram mais eficientes na recuperação da conversão de NO para N<sub>2</sub>, do que os outros meios, sendo que a fração lixiviada com HCl 5% (C<sub>115</sub>HCl) possibilitou uma recuperação total da conversão de NO a N<sub>2</sub>.

A partir dessa constatação, a maior parte das técnicas de caracterização das frações regeneradas de C<sub>115</sub>B, com a remoção de fases inativas pela lixiviação assistida por ultra-som (LUS), foram desenvolvidas utilizando a fração extraída pela solução aquosa de HCl 5%.

##### 4.2.1.2.1 Micro-análises de carbono e enxofre

Os teores de C e S determinados por micro-análises das frações de C<sub>115</sub> tratadas por LUS em diferentes meios, organizados na Tabela 19, comprovam que o meio aquoso, seja água ou soluções aquosas, favorece maior retirada de enxofre por lixiviação. O ácido acético retira razoavelmente o enxofre, mas não apresenta a mesma eficiência na retirada de carbono.

Tabela 19. Teores de C e S obtidos por micro-análises e perda de massa % por termogravimetria, entre 573 a 1073K, das frações de C<sub>115</sub> extraídas com lixiviação assistida por ultra-som (LUS), utilizando diferentes meios

Etapas de extração	Meios de lixiviação	Micro-análises		TG
		C (%)	S (%)	Perda de massa % (573 -1073K)
C <sub>115</sub> B	sem extração	0,86	0,24	1,03
1	água	0,70	0,11	0,82
2	metanol	0,75	0,22	0,90
3	etanol	0,88	0,23	0,93
4	diclorometano	0,77	0,22	1,06
5	ácido acético	0,79	0,14	1,16
6	ácido oxálico	1,75	0,19	2,06
7	ácido clorídrico	0,84	0,19	1,47

Os empregos de ácido oxálico (ensaio 6) e de ácido clorídrico (ensaio 7) resultam em remoções eficientes de carbono, entretanto observou-se aumento de massa por termogravimetria.

Esse aumento pode ser explicado admitindo-se a formação de complexos oxalatos superficiais, bem como à formação de cloretos dos metais suportados sobre o catalisador que podem ter afetado os resultados.

#### 4.2.1.2.2 Análise elementar por Fluorescência de Raios-X (FRX)

Na Tabela 20, os resultados da análise elementar obtidos por FRX das frações de C<sub>115</sub> sem tratamento e da amostra lixiviada com HCl 5%/LUS.

Pelos dados da Tabela 20, a lixiviação ultra-sônica com HCl 5% diminuiu pouco o teor da maioria dos elementos. Contudo, houve uma redução pela metade no teor de enxofre, um dos venenos mais danosos para os catalisadores automotivos.

Tabela 20. Composição química obtida por FRX dos metais ativos, promotores e venenos das frações de C<sub>115</sub>B (bruta) e C<sub>115</sub>HCl (lixiviada com HCl 5%/LUS).

<b>Elementos (%)</b>	<b>C<sub>115</sub>B</b>	<b>C<sub>115</sub>HCl</b>
Ce	12,01	11,20
Zr	1,99	1,85
Rh	0,12	0,12
Pt	0,51	0,48
P	1,90	1,96
S	0,56	0,29
C <sup>a</sup>	0,86	0,84
Zn	0,62	0,53

<sup>a</sup> Determinado por micro-análise.

#### 4.2.1.2.3 Difratometria de raios-X (DRX)

A Figura 27 mostra os difratogramas de raios-X resultantes da extração das fases inativas de C<sub>115</sub> com HCl 5%/LUS, comparada com a fração bruta (C<sub>115</sub>B).

Pelos difratogramas de C<sub>115</sub>B e C<sub>115</sub>HCl (Figura 27), a fase inativa de CePO<sub>4</sub> aparenta não ter sido retirada com a lixiviação assistida por ultra-som pelo HCl 5%. Pelos dados obtidos por FRX, mostrados na Tabela 20, o P não é removido pela lixiviação com solução de ácido clorídrico, fato que confirma a presença do CePO<sub>4</sub> determinado por DRX na fração C<sub>115</sub>HCl.

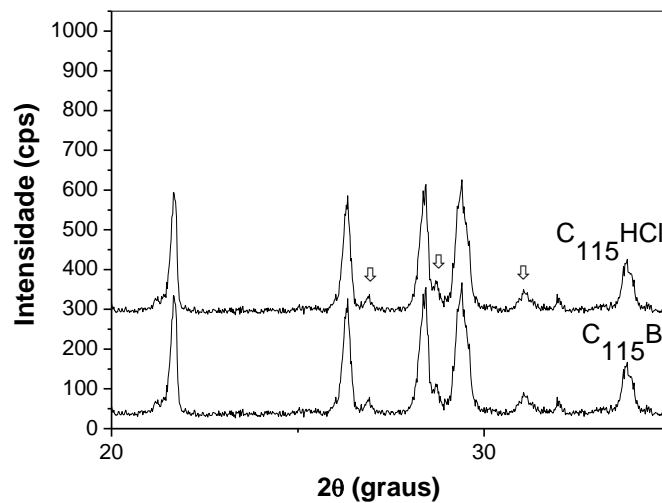


Figura 27. Difrátogramas de raios-X de  $C_{115}B$  (bruta) e de  $C_{115}HCl$  (tratada com HCl 5%/LUS). O símbolo  $\Downarrow$  sinaliza  $CePO_4$

#### 4.2.1.2.4 Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS)

Na Tabela 21, as concentrações atômicas relativas nas superfícies de  $Ce^{4+}$ , O, C, S e P, obtidas por XPS, nas superfícies de  $C_{115}B$  e de  $C_{115}HCl$ .

Tabela 21. Concentrações atômicas relativas nas superfícies dos conversores  $C_{115}B$  e de  $C_{115}HCl$ , obtidas por XPS.

Elemento	$C_{115}B$	$C_{115}HCl$
$Ce^{4+}$	0,0	0,0
C	27,2	12,8
O	69,7	82,0
P	2,1	3,7
S	1,0	1,5
Total	100,0	100,0

A análise dos valores de concentração relativa dos elementos  $Ce^{4+}$ , C, O, P e S, na Tabela 21, indica que a lixiviação assistida por ultra-som (LUS) remove cerca de 50% de C, mas não apresenta a mesma eficiência para a remoção de P e S. A concentração de Ce, na forma do íon  $Ce^{4+}$ , apresenta-se nula para as amostras de  $C_{115}B$  e  $C_{115}HCl$ , indicando que o par  $Ce^{3+}/Ce^{4+}$ , responsável pela capacidade de armazenamento de oxigênio, não foi recuperado por esse método de regeneração.

Outros resultados importantes obtidos por XPS, são os espectros das frações  $C_{115}B$  e  $C_{115}HCl$  (Figura 28) com linhas em V (881,1 eV) e V' (884,4 eV) para picos de Cd  $3d_{5/2}$  e em U (900,2 eV) e U' (903,8 eV), respectivamente. O pico

observado para a amostra de  $C_0$  na Figura 20, a 916 eV (pico  $U'''$ ) atribuído a espécies Ce(IV), provavelmente devido ao óxido misto de Ce e Zr ( $Ce_{1-x}Zr_xO_4$ ), como foi identificado por DRX, desapareceu quando o catalisador é envelhecido  $C_{115}B$  (Figura 28) e está ausente também na fração regenerada por LUS (Figura 28). Esse desaparecimento é consistente com a presença do Ce(III) que indica a formação do  $CePO_4$ , considerado como uma das principais causas da desativação do catalisador automotivo, por afetar a capacidade de armazenamento do oxigênio do TWC<sup>12, 70</sup>. Essa baixa eficiência na extração de  $CePO_4$  com HCl foi confirmada por FRX e DRX.

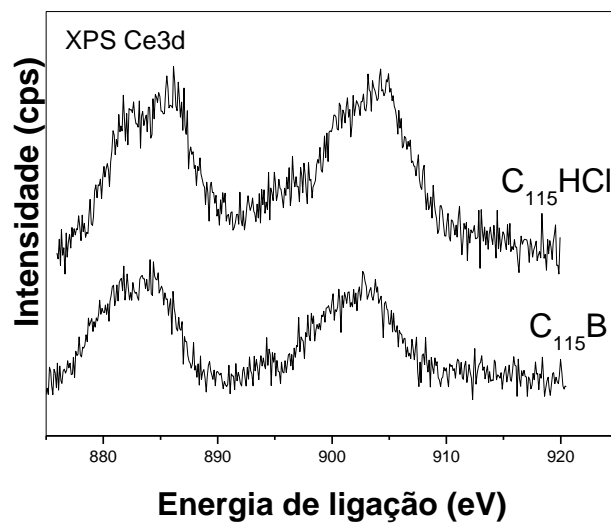


Figura 28 Espectros de XPS na região de Ce3d para  $C_{115}B$  e  $C_{115}HCl$ .

#### 4.2.1.2.5 Avaliação textural

As transformações que ocorrem com o recobrimento da superfície (*washcoat*) podem ser constatadas pelas mudanças nas propriedades texturais, como área superficial, área de volume de poro, confirmadas pela adsorção de  $N_2$ . As propriedades texturais estão mostradas na Tabela 22.

Tabela 22. Propriedades texturais de amostras dos catalisadores  $C_{115}B$  e  $C_{115}HCl$ .

Catalisador	$S_{BET}$ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	$V_p^a$ ( $cm^3 \cdot g^{-1}$ )	$d_p^a$ ( $\text{Å}$ )	$S_{microporo}^b$ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	$V_{microporo}^b$ ( $cm^3 \cdot g^{-1}$ )
$C_{115}B$	3,34	0,0096	207,1	1,93	0,0009
$C_{115}HCl$	6,69	0,0194	175,0	2,58	0,0012

<sup>a</sup> Volume de poro e tamanho de poro foram determinados pelo método BJH.

<sup>b</sup> Área do micro-poro e o volume foram determinados pelo método *t-plot*.

As alterações nas propriedades texturais promovidas pela lixiviação de frações de  $C_{115}$  com HCl 5%/LUS podem ser parcialmente responsáveis pelo desempenho da amostra na conversão de NO a  $N_2$ . Para a amostra  $C_{115}HCl$ , os resultados da Tabela 22 mostram aumento na área BET, no volume de poro, na área de microporo e volume do microporo, e a diminuição no tamanho de poro. Pela Figura 29, pode-se observar que as isotermas de adsorção/dessorção de  $C_{115}HCl$  comprovam as alterações nas propriedades texturais.

Pela observação da Figura 29, os tipos de isotermas formados por  $C_{115}HCl$  não sofrem alteração em relação a  $C_{115}B$ , e se assemelham às do tipo III e estão geralmente associadas a materiais macroporosos ou não-porosos, mas com a presença de *loop* de histerese do tipo H3, que está associado a agregados não rígidos de partículas em forma de placas, originando mesoporos em fenda. O tratamento da isoterma pelo método *t-plot* também revela a presença de microporos.

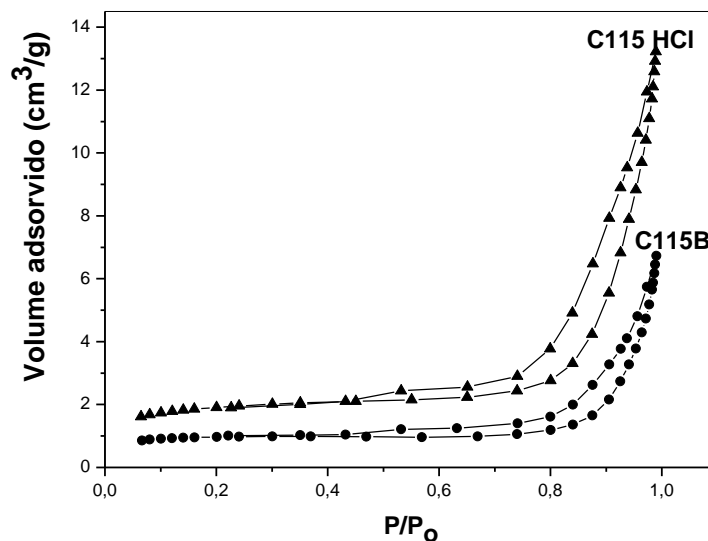


Figura 29. Isotermas de adsorção/dessorção de  $N_2$  para frações do monólito A de  $C_{115}B$  e  $C_{115}HCl$

A lixiviação ultra-sônica com HCl provoca alterações nas propriedades texturais (Tabela 22), como aumento de área BET, volume de poro, área de poro, área de microporo e volume de microporo, bem como a diminuição do diâmetro de poro, efeitos que causam o aumento na adsorção do  $N_2$  para a fração  $C_{115}HCl$ , bem como a maior eficiência na conversão de NO para  $N_2$ , em relação a  $C_{115}B$ .

A Figura 30, que representa a área de poro vs. distribuição de tamanho de poro de frações de  $C_{115}$  sem tratamento ( $C_{115}B$ ) e a regenerada com HCl 5%/LUS

(C<sub>115</sub>HCl), mostra um aumento da área de poro para C<sub>115</sub>HCl ( $1,34 \times 10^{-2} \text{m}^2/\text{g} \cdot \text{Å}$ ), em relação a C<sub>115</sub>B ( $0,39 \times 10^{-2} \text{m}^2/\text{g} \cdot \text{Å}$ ), e simultânea diminuição do tamanho de poro de C<sub>115</sub>HCl (172,62Å) para C<sub>115</sub>B (135,68Å). Esses efeitos causados pela lixiviação com HCl nas propriedades texturais devem ser parcialmente responsáveis pela aumento do desempenho catalítico da fração regenerada comparada com a não lixiviada.

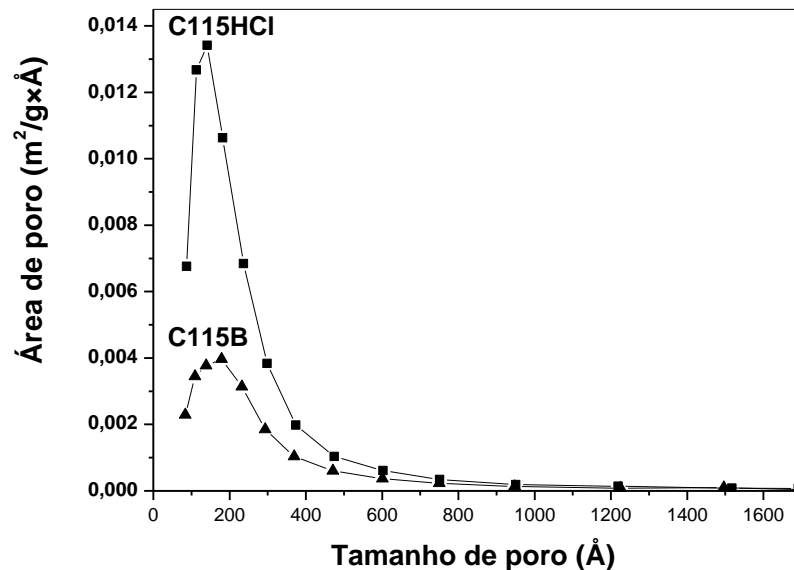


Figura 30. Área de poro e distribuição de tamanho de poro das frações do monólito A de C<sub>115</sub>B e C<sub>115</sub>HCl

#### 4.2.1.2.6 Análises de TPR

Na Figura 31, estão mostrados os resultados da investigação do efeito da regeneração por lixiviação com HCl sobre a redutibilidade e na dispersão das fases ativas dos metais nobres, realizada por redução termoprogramada (TPR).

Pela análise elementar por FRX, os óxidos dos metais nobres Rh ou Pd (Pt, no presente trabalho), e o Ce(IV), presente em CeO<sub>2</sub> e no óxido misto Ce-Zr-O, são as espécies que podem potencialmente ser reduzidas na região de temperatura analisada<sup>70</sup>. Os picos de TPR para C<sub>115</sub>B aparecem a 325° e 383°C. Como discutido anteriormente, durante a operação do conversor catalítico favorece a sinterização das espécies ativas e a possível redução do Ce(IV) em Ce(III), originando picos de redução em temperaturas mais altas.

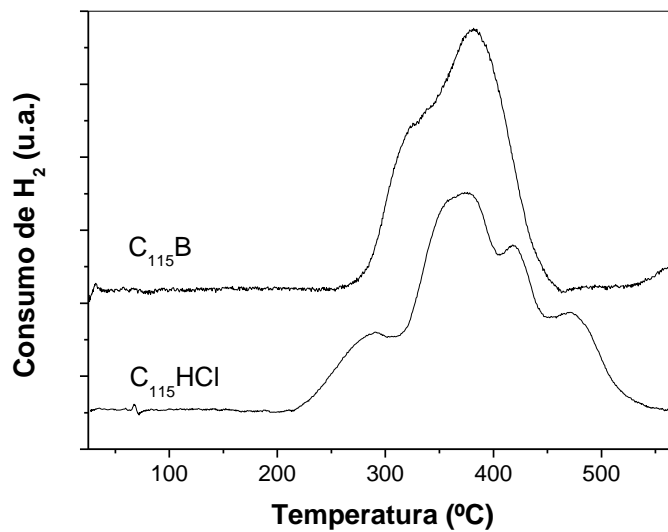


Figura 31. Perfis de TPR das para frações do monólito A de  $C_{115}B$  e  $C_{115}HCl$

A presença de picos em baixa temperatura está associada principalmente aos metais nobres dispersos na superfície catalítica externa. Após o tratamento com HCl 5%/LUS diluído, a amostra  $C_{115}HCl$  apresenta picos em 67°, 291°, 377°, 420° e 472°C, significando redispersão dos metais nobres no washcoat (Pt, Rh). Os picos de redução, surgidos a baixas temperaturas, sugerem aumento da dispersão, o que deve resultar em aumento da atividade na redução de NO com CO.

Os estudos demonstraram a possibilidade do método de regeneração, em termos da redispersão da fase metálica na camada mais externa do *washcoat*, pela remoção de P e S com HCl diluído, que desobstrui os microporos e recupera a alta atividade pela redispersão dos metais nobres. Este resultado está de acordo com os resultados observados na literatura para catalisadores de três vias<sup>74</sup>.

Para complementar o estudo sobre regeneração por lixiviação com HCl sobre a redutibilidade e a dispersão das fases ativas dos metais nobres, faz-se necessário efetuar a oxidação termoprogramada (TPO), de modo a completar o ciclo TPR/TPO, visando determinar a capacidade de armazenamento de oxigênio (*oxygen storage capacity, OSC*).

#### 4.2.1.2.7 Quimissorção de hidrogênio

Os dados obtidos da análise elementar por FRX, área metálica e dispersão são mostrados na Tabela 23. Os dados obtidos para a área metálica e



dispersão confirmaram a suposição das mudanças texturais (observadas por MEV e adsorção de N<sub>2</sub>) que refletiram de alguma forma na redispersão das espécies de metais nobres.

Tabela 23. Teor de metal nobre, área e dispersão metálica para frações do monólito A de C<sub>115</sub>B e C<sub>115</sub>HCl

<b>Catalisador</b>	<b>Pt (%)</b>	<b>Rh (%)</b>	<b>S<sub>metálica</sub> (m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>D (%)</b>
C <sub>115</sub> B	0,51	0,12	0,105	6,0
C <sub>115</sub> HCl	0,48	0,12	0,387	23,3

Pelos dados da Tabela 23, a dispersão observada para o catalisador C<sub>115</sub>B foi de apenas 6,0%, sugerindo que boa parte da desativação se dá por sinterização das fases de metais nobres ativos. Após o tratamento LUS, com solução aquosa de HCl a 5%, a fração C<sub>115</sub>HCl apresentou dispersão de 23,3%, equivalente ao catalisador novo C<sub>0</sub>, sugerindo que houve redistribuição dos sítios ativos superficiais e confirmando os resultados de TPR.

#### **4.2.2 Tratamento das frações de C<sub>115</sub> com CO<sub>2</sub> supercrítico (FSC).**

##### *4.2.2.1 Testes catalíticos*

Na Tabela 24, são apresentadas as conversões de NO a N<sub>2</sub> relativas à redução do óxido nítrico (NO) utilizando o monóxido de carbono (CO) como agente redutor. Para melhor avaliação dos resultados, foram incluídas as conversões obtidas para as frações de C<sub>0</sub> (novo) e C<sub>115</sub>B (bruta).

Na análise do planejamento fatorial do tipo 2<sup>k</sup> (k= 3), para a regeneração das frações tratadas de C<sub>115</sub>FSC, foram analisados os efeitos dos parâmetros do CO<sub>2</sub> supercrítico, empregando os valores mínimo (-1), máximo (+1) e central (0), para a temperatura (T), pressão (P) e teor de MeOH (%) no fluxo de CO<sub>2</sub>, descritos no item 3.4.2. A temperatura de 723K (450°C) foi selecionada como a melhor condição de comparação a partir dos testes catalíticos realizados (item 4.1).

Pelos dados da Tabela 24, as extrações com FSC parecem adequadas como método de regeneração de catalisador automotivo. Os parâmetros de extração para C<sub>115</sub>, a 100°C, 1500 psi e MeOH10%, favoreceram 53,63% na conversão de NO a N<sub>2</sub>, o que corresponde a 93% da conversão obtida para C<sub>0</sub>. Comparando com a fração sem tratamento, C<sub>115</sub>B, nesses parâmetros de extração com FSC, houve a regeneração de 85% com a amostra C<sub>115</sub>FSC.

Tabela 24. Conversões (%), a 450°C, de NO para N<sub>2</sub>, e CO a CO<sub>2</sub>, das frações de C<sub>115</sub>B e tratadas com CO<sub>2</sub> supercrítico, nos parâmetros de temperatura (T), pressão (P) e teor de metanol (MeOH%)

Ensaio	Parâmetros			Conversão (%)	
	t (°C)	P (psi)	MeOH (%)	NO a N <sub>2</sub>	CO a CO <sub>2</sub>
1	50 (-1)	1500 (-1)	0 (-1)	23,24	100,00
2	50 (-1)	5000 (+1)	0 (-1)	48,01	73,87
3	100 (+1)	1500 (-1)	0 (-1)	6,64	100,00
4	100 (+1)	5000 (+1)	0 (-1)	42,65	100,00
5	50 (-1)	1500 (-1)	10 (+1)	28,09	92,37
6	50 (-1)	5000 (+1)	10 (+1)	32,69	100,00
7	100 (+1)	1500 (-1)	10 (+1)	53,63	99,32
8	100 (+1)	5000 (+1)	10 (+1)	38,82	95,39
9	75 (0)	3250 (0)	5 (0)	25,66	90,98
10	75 (0)	3250 (0)	5 (0)	28,35	100,00
11	75 (0)	3250 (0)	5 (0)	23,75	100,00
C <sub>0</sub>	-	-	-	57,97	100,00
C <sub>115</sub> B	-	-	-	8,04	98,48

A conversão de CO a CO<sub>2</sub> sofreu um pequeno decréscimo para C<sub>115</sub>FSC em relação a C<sub>0</sub> ou C<sub>115</sub>B, conforme a Tabela 24. Enquanto que a conversão da fração central do monólito de entrada de C<sub>0</sub> foi 57,97%, uma fração equivalente de C<sub>115</sub>B mostrou uma conversão apenas de 8% na conversão de NO a N<sub>2</sub>. Sob as mesmas condições experimentais, as amostras regeneradas por FSC mostraram maiores conversões do que a amostra não tratada. No domínio experimental, a condição ótima para a regeneração do catalisador C<sub>115</sub> foi obtida com os parâmetros 100°C de temperatura, 1500 psi de pressão e 10% de metanol.

Os significados dos efeitos para as variáveis, na conversão de NO a N<sub>2</sub>, foram testados pelas análises de variância (ANOVA) e avaliados usando o gráfico de *Pareto* (Figura 32). A pressão e o teor de metanol no fluxo de CO<sub>2</sub> foram as variáveis mais significativas. Adicionalmente, as interações de temperatura/teor de metanol e pressão/teor de metanol foram significativas e contribuíram para a recuperação da conversão catalítica nas condições do experimento realizado.

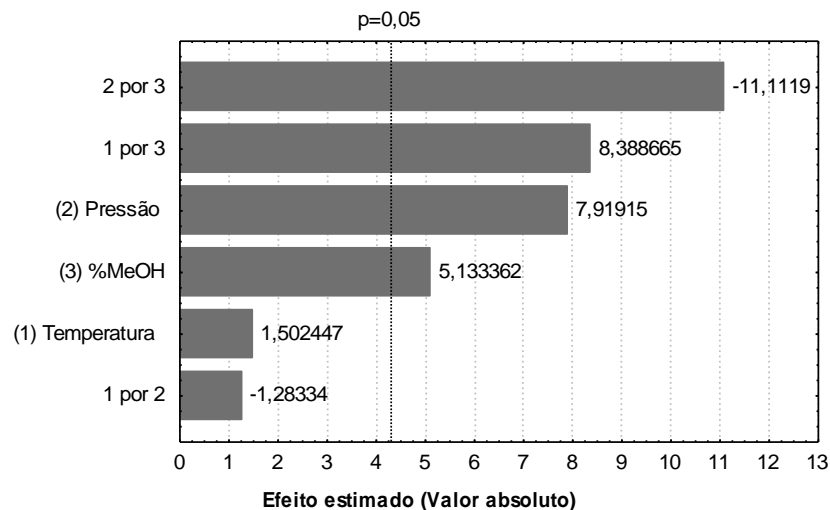


Figura 32. Gráfico de *Pareto* para os efeitos principais de interação do planejamento fatorial  $2^k$  ( $k = 3$ ) da conversão de NO a  $N_2$  das frações de  $C_{115}B$  tratadas com FSC.

O valor negativo para o efeito de interação pressão/teor de metanol significa que o aumento da pressão acompanhado por um decréscimo do teor de metanol, ou decréscimo da pressão com aumento do teor de metanol, resultou em maior conversão de NO a  $N_2$ . O valor positivo para o efeito de interação temperatura/teor de metanol significa que a conversão é favorecida com aumento simultâneo destes parâmetros.

A Equação 15, derivada deste estudo, é um modelo obtido do programa computacional STATISTICA 6.0 (*StatSoft, Tulsa/OK, USA*):

$$\chi_{N_2} = 31,945 + 6,325P + 4,1M + 6,7TM - 8,875PM \quad (15)$$

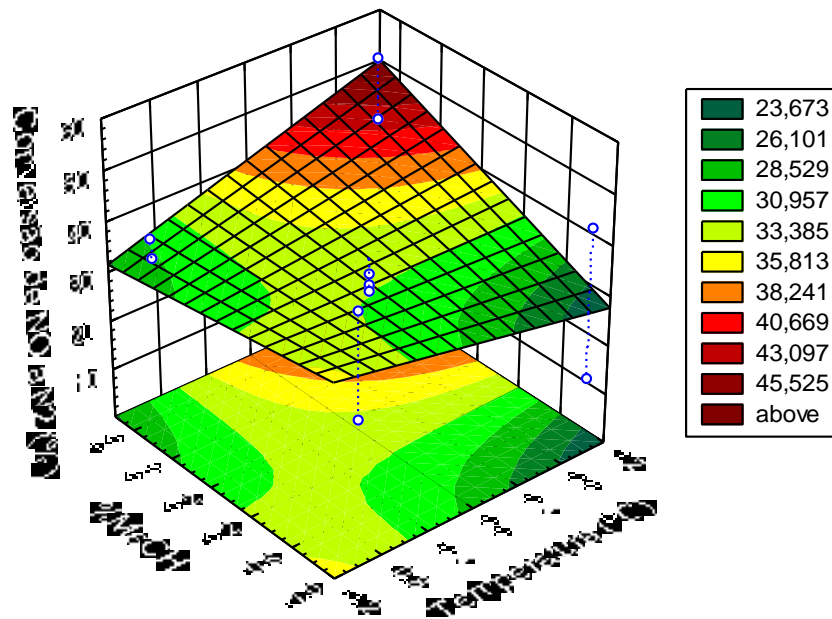
na qual,

$\chi_{N_2}$  representa a conversão de NO a  $N_2$ ;

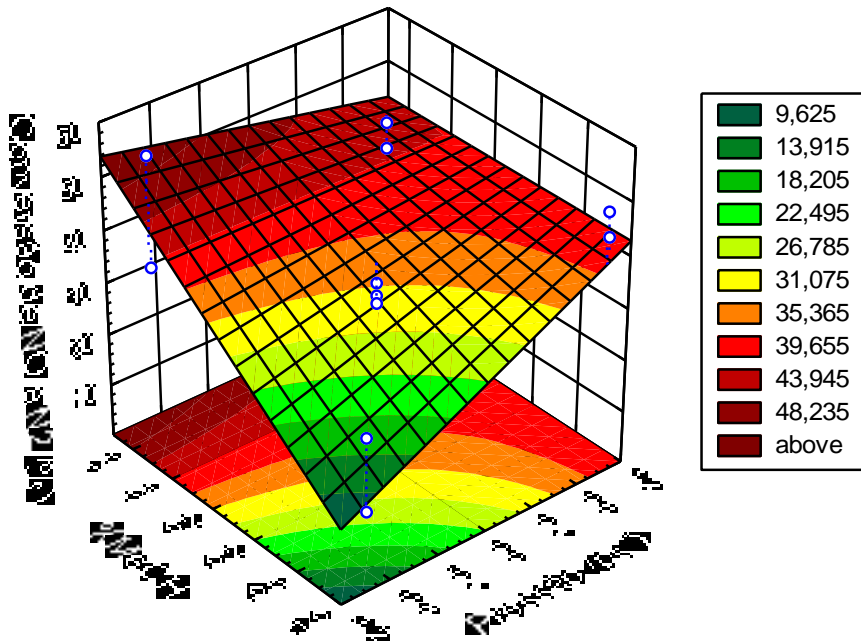
T é a temperatura do FSC; P é a pressão do FSC; e

M é o teor de metanol no fluxo de  $CO_2$  (%).

Na Figura 33, estão representadas as superfícies de resposta como função dos efeitos do modelo acima. As maiores conversões de NO a  $N_2$  foram alcançadas usando FSC de  $CO_2$  na alta temperatura e alto teor de metanol (MeOH) (Figura 33.a) ou na baixa pressão e alto teor de metanol (MeOH) (Figura 33.b), como foi abordado na discussão sobre as interações das variáveis dentro do domínio experimental.



(a)



(b)

Figura 33. Superfícies de resposta da equação modelo (15) para a conversão de NO a N<sub>2</sub>: (a) em função de T e teor de MeOH (%) para P = 1500 psi; (b) em função de P e teor de MeOH (%) para T = 100°C (*MS puro erro* = 5,103333).

#### 4.2.2.2 Caracterização

Para a compreensão das transformações sofridas com o catalisador automotivo pela extração com CO<sub>2</sub> supercrítico, foram desenvolvidas análises de caracterização, conforme descrição no item 3.4.3.

#### 4.2.2.2.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias por MEV das amostras dos catalisadores novo ( $C_0$ ), envelhecido ( $C_{115}B$ ) e extraído por FSC ( $C_{115}FSC$ ) são comparadas na Figura 34.

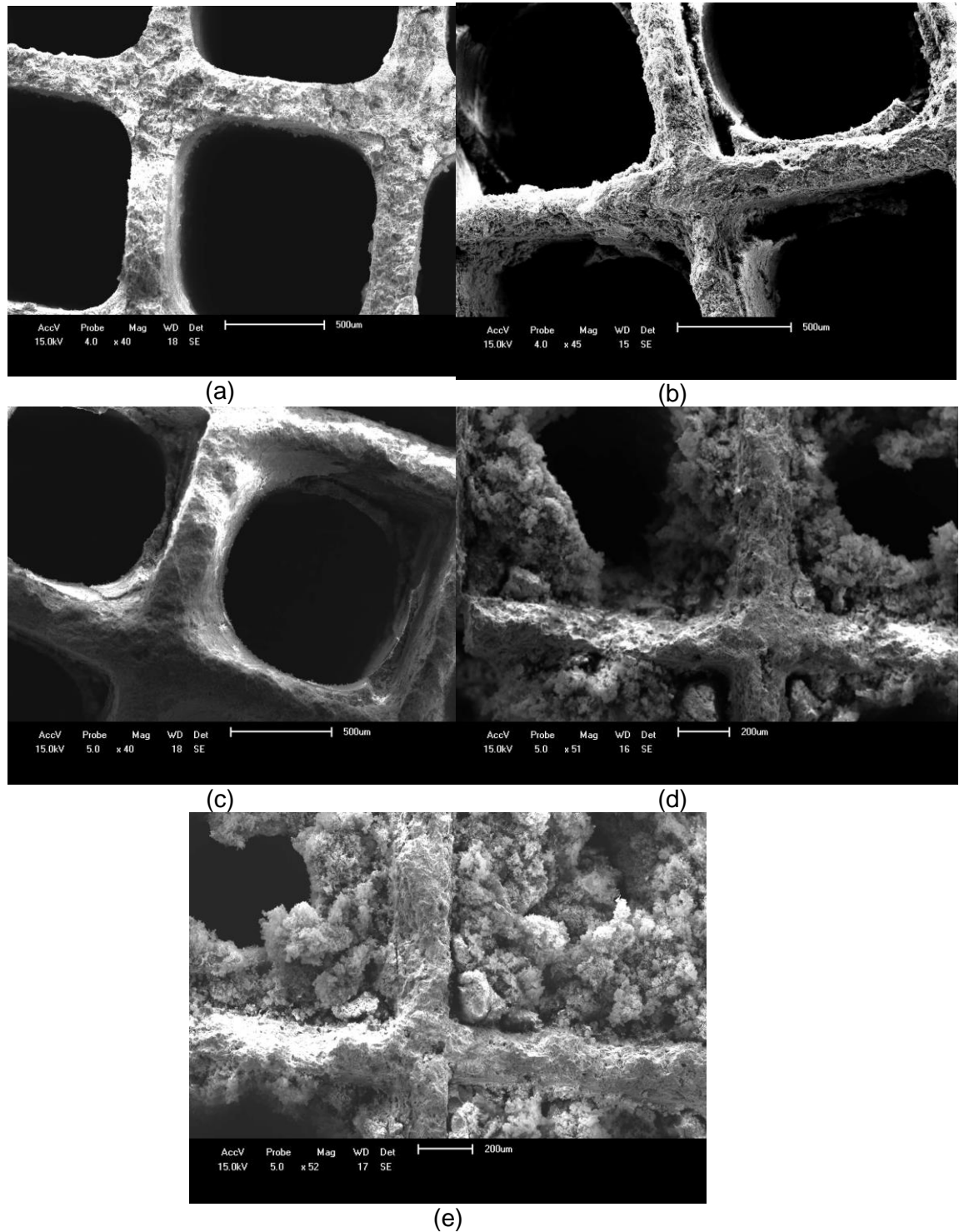


Figura 34. Micrografia por MEV de frações de  $C_0$  (a),  $C_{115}$  (b), e extraídas com FSC nas condições: (c) 100°C, 1500 psi, 10% MeOH; (d) 75°C, 3500 psi, 5% MeOH e (e) 100°C, 5000 psi, 10% MeOH.

Comparando-se as imagens de C<sub>0</sub> (Figura 34.a) e C<sub>115</sub> sem tratamento (Figura 32.b), pode-se observar o papel importante que os danos físicos causam no processo de desativação catalítica pela modificação no revestimento catalítico (*washcoat*) e na cordierita, possivelmente causada por abrasão<sup>47</sup>.

A extração de C<sub>115</sub> com FSC de CO<sub>2</sub>, a 100°C, 1500 psi, 10% MeOH, parece fornecer um aspecto mais homogêneo quando comparado com a amostra sem tratamento, C<sub>115</sub>B (Figura 34.b).

Sob altas pressões (p.ex., 5000psi) o *washcoat* sofre alteração possivelmente pela sua remoção da superfície da cordierita, causando aglomeração de forma irregular com algum bloqueio nos canais do monólito, como pode ser constatado nas Figuras 34.d e 34.e.

Essas transformações no revestimento catalítico causam mudanças nas propriedades texturais, como área superficial e volume de poro, como foram confirmados por adsorção de N<sub>2</sub>. As propriedades texturais estão organizadas na Tabela 28.

#### 4.2.2.2 Micro-análises de carbono e enxofre

A eficiência da remoção dos depósitos carbonáceos do monólito anterior dos catalisadores C<sub>115</sub>, submetidas à extração com fluido supercrítico (CO<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>OH), foi averiguada por micro-análise elementar de C e S e perda de massa por termogravimetria. Os resultados são mostrados na Tabela 25.

Tabela 25. Teores de C e S obtidos por micro-análises e resultados da análise termogravimétrica das frações C<sub>115</sub>B e C<sub>115</sub>FSC

Ensaio	Fatores	Micro-análises		Termogravimetria
		C (%)	S (%)	Δm (%)
C <sub>115</sub> B	-	0,83	0,21	1,20
1	(-) (-) (-)	0,82	0,20	1,05
2	(+) (-) (-)	0,76	0,20	1,05
3	(-) (+) (-)	0,88	0,21	1,07
4	(+) (+) (-)	0,82	0,20	1,03
5	(-) (-) (+)	0,68	0,17	1,04
6	(+) (-) (+)	0,79	0,21	1,09
7	(-) (+) (+)	0,80	0,21	1,07
8	(+) (+) (+)	0,81	0,20	0,98
9	(0) (0) (0)	0,84	0,21	0,92
10	(0) (0) (0)	0,79	0,20	1,03
11	(0) (0) (0)	0,79	0,22	0,99

Os mais baixos teores de C e S, obtidos por micro-análises, para as frações de C<sub>115</sub>B extraídas com FSC, indicam que a remoção foi mais intensa no ensaio 5, com temperatura 50°C, pressão 1500 psi e 10% de metanol.

A menor perda de massa por termogravimetria, significando maior remoção de materiais carbonáceos, ocorre com o ensaio 8, com temperatura 100°C, 5000psi e 10% de metanol, excetuando-se os dados obtidos para o valor central, portanto não confirmando os resultados de micro-análises do ensaio 6.

#### 4.2.2.2.3 Análise elementar por Fluorescência de Raios-X (FRX)

Na Tabela 26, os teores de alguns elementos nas frações das amostras de C<sub>115</sub>B e C<sub>115</sub>FSC, obtidos por FRX, com os parâmetros 100°C, 1500 psi e 10% MeOH.

Os resultados da Tabela 26 confirmam uma pequena alteração no *washcoat* pela amostra tratada com FSC favorecendo maior disponibilidade na superfície dos elementos Ce, Zr, Pt e Zn. Houve apenas uma pequena remoção do elemento P.

Tabela 26. Teores de alguns elementos, obtidos por FRX, das frações de C<sub>115</sub>B e C<sub>115</sub>FSC (extração com FSC a 100°C, 1500 psi e 10% MeOH)

<b>Elementos (%)</b>	<b>C<sub>115</sub>B</b>	<b>C<sub>115</sub>FSC</b>
Ce	12,01	12,27
Zr	1,99	2,12
Rh	0,12	0,12
Pt	0,51	0,57
P	1,90	1,69
S	0,56	0,55
Zn	0,62	0,66

#### 4.2.2.2.4 Difratometria de raios-X (DRX)

Pela Figura 35, os difratogramas de C<sub>115</sub>B e C<sub>115</sub>FSC não apresentam diferenças significativas, indicando que a extração por FSC com metanol não remove a fase inativa CePO<sub>4</sub>.

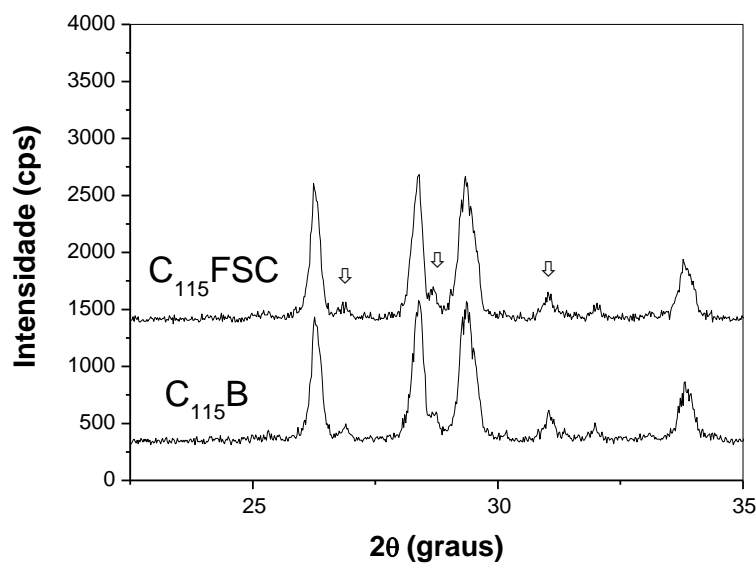


Figura 35. Difratogramas de raios-X de frações de  $C_{115}B$  e  $C_{115}FSC$ .  
O símbolo ⇩ indica  $CePO_4$

Os resultados da análise elementar obtidos por FRX, mostrados na Tabela 26, confirmam que o tratamento com FSC, nos parâmetros utilizados, não removem com eficiência os elementos P e S, considerados como venenos para o TWC, o confirmando a presença de  $CePO_4$  investigada por DRX.

#### 4.2.2.2.5 Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS)

Na Tabela 27, estão apresentadas as concentrações atômicas relativas nas superfícies de  $Ce^{4+}$ , O, C, S e P, obtidas por XPS, nas superfícies de  $C_{115}B$  e de  $C_{115}FSC$ .

Tabela 27. Concentrações atômicas relativas nas superfícies de  $C_{115}B$  e  $C_{115}FSC$ , obtidas por XPS.

Elemento	$C_{115}B$	$C_{115}FSC$
$Ce^{4+}$	0,0	0,0
C	27,2	25,3
O	69,7	72,1
P	2,1	1,4
S	1,0	1,2
Total	100,0	100,0



A análise dos valores de concentração relativa dos elementos  $\text{Ce}^{4+}$ , C, O, P e S, na Tabela 27, indica que o tratamento com  $\text{CO}_2$  supercrítico (FSC) remove cerca de 70% de P, mas não apresenta a mesma eficiência para a remoção de C e S. A concentração de Ce, na forma do íon  $\text{Ce}^{4+}$ , apresenta-se nula para as amostras de  $\text{C}_{115}\text{B}$  e  $\text{C}_{115}\text{FSC}$ , indicando que o par  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$  responsável pela promoção da atividade catalítica dos conversores, não consegue ser recuperado com o tratamento por  $\text{CO}_2$  supercrítico.

Para investigar possíveis mudanças no estado de oxidação do Ce durante o processo de regeneração com FSC, foram obtidos espectros de XPS de Ce3d que estão registrados na Figura 35<sup>85 93</sup>.

Outra característica importante nos resultados obtidos por XPS (Figura 36), são os espectros das frações  $\text{C}_{115}$  e  $\text{C}_{115}\text{FSC}$  com linhas em V (881,1 eV) e V' (884,4 eV) para picos de Cd  $3d_{5/2}$  e em U (900,2 eV) e U' (903,8 eV), respectivamente.

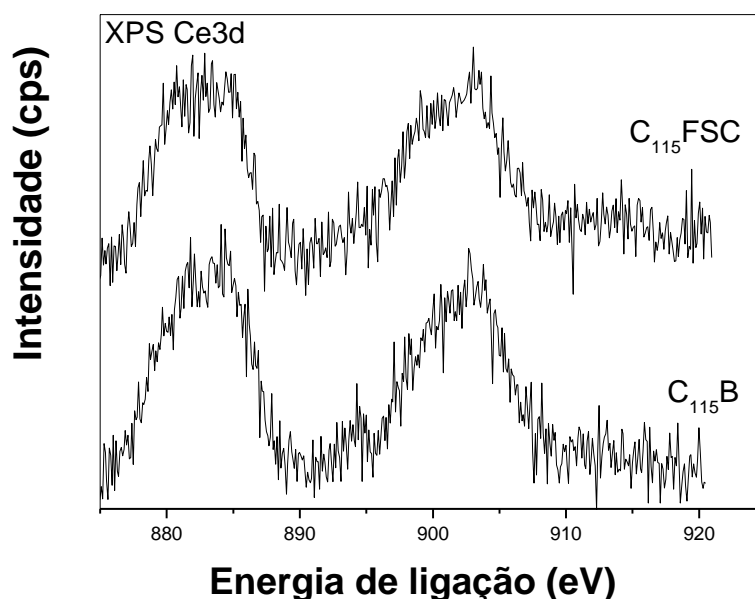


Figura 36. Espectros de XPS na região de Ce3d para  $\text{C}_{115}\text{B}$  e  $\text{C}_{115}\text{FSC}$ .

O pico observado para a amostra de  $\text{C}_0$  na Figura 20, a 916 eV (pico U''') atribuído a espécie Ce(IV), provavelmente devido ao óxido misto de Ce e Zr ( $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_4$ ), como foi identificado por DRX, desapareceu quando o catalisador é envelhecido  $\text{C}_{115}\text{B}$  (Figura 36) e está ausente também na fração regenerada por FSC (Figura 36), que é consistente com a presença do Ce(III), que indica a formação do  $\text{CePO}_4$ , considerado como uma das principais causas da desativação do

catalisador automotivo, por afetar a capacidade de armazenamento do oxigênio do TWC<sup>12, 70</sup>. Essa baixa eficiência na extração de CePO<sub>4</sub> com CO<sub>2</sub> supercrítico, como confirmada pelas análises de FRX e DRX.

#### 4.2.1.2.5 Avaliação textural

As transformações do *washcoat* podem ser constatadas pelas mudanças nas propriedades texturais como área superficial e volume de poro, confirmadas por adsorção de N<sub>2</sub>. As propriedades texturais estão mostradas na Tabela 28.

Tabela 28. Propriedades texturais das amostras das frações de C<sub>115</sub>B e C<sub>115</sub>FSC (extração com FSC a 100°C, 1500 psi e 10% MeOH)

Catalisador	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	V <sub>p</sub> <sup>a</sup> (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	d <sub>p</sub> <sup>a</sup> (Å)	S <sub>microporo</sub> <sup>b</sup> (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	V <sub>microporo</sub> <sup>b</sup> (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )
C <sub>115</sub> B	3,34	0,010	207,1	1,93	0,0009
C <sub>115</sub> FSC	3,58	0,016	285,5	2,27	0,0010

<sup>a</sup> Volume de poro e tamanho de poro determinado pelo método BJH.

<sup>b</sup> Área e volume de microporo determinado pelo método *t-plot*.

Os danos físicos causados ao catalisador automotivo, principalmente pelas condições térmicas rigorosas dos gases do motor, são fatores muito importantes para a desativação do catalisador automotivo. Os resultados da Tabela 28 comprovam que a área superficial decresceu pela abrasão do *washcoat* como pelo bloqueio dos poros. A regeneração com CO<sub>2</sub> supercrítico não aumentou muito a área superficial (S<sub>BET</sub>), mas uma importante mudança deve ter ocorrido na área de microporos (S<sub>microporo</sub>), que foi praticamente restabelecida. Este efeito significa re-dispersão das fases ativas dos metais nobres, aumentando a disponibilidade de sítios ativos que deve ter influenciado favoravelmente na atividade catalítica na redução de NO com CO, mesmo favorecer significativamente a remoção de fases inativas, como fosfato de cério.

Na Figura 37.a, podem ser observadas que as isotermas de adsorção/dessorção das frações sem tratamento (C<sub>115</sub>B) e a regenerada por FSC (C<sub>115</sub>FSC) não apresentam diferenças nos tipos de isoterma e nas formas do *loop* de histerese. Na Figura 37.b, uma comprovação de que ocorreu um pequeno aumento no tamanho de poro e na área de poro na fração regenerada (C<sub>115</sub>FSC) em comparação com a fração bruta (C<sub>115</sub>B).

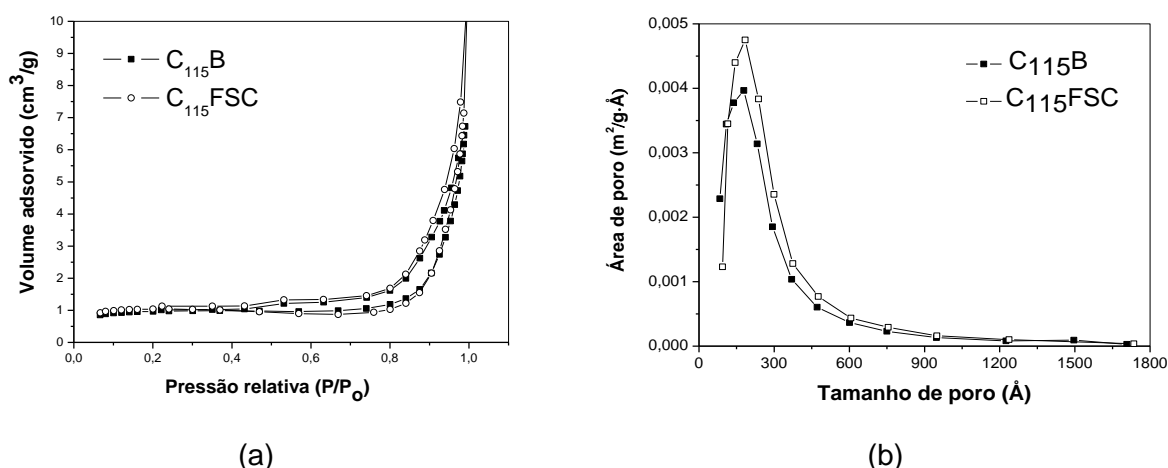


Figura 37 (a). Isothermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> para frações do monólito A de C<sub>115</sub>B e C<sub>115</sub>FSC; (b) Distribuição da área de poro vs. tamanho de poro das frações de C<sub>115</sub>B e C<sub>115</sub>FSC

#### 4.2.1.2.6 Análises de TPR

Para complementar a investigação do efeito da regeneração sobre a redutibilidade e na dispersão das fases ativas dos metais nobres, foi realizada análise por redução termoprogramada (TPR), das frações do monólito A sem tratamento (C<sub>115</sub>B) e a regenerada por FSC (C<sub>115</sub>FSC), cujos resultados estão mostrados na Figura 38.

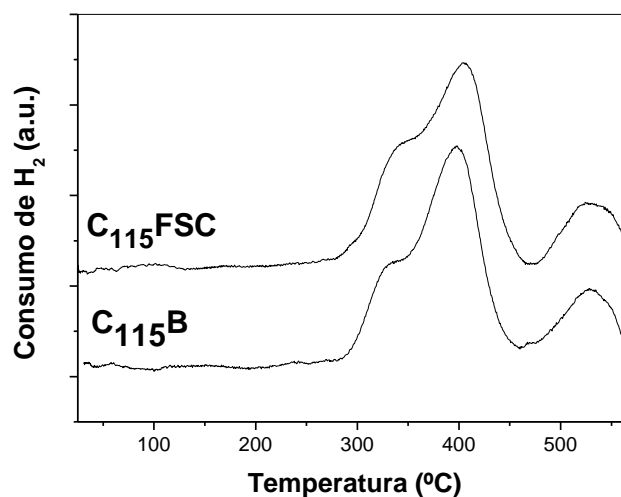


Figura 38. Perfis de TPR das frações de C<sub>115</sub>B e C<sub>115</sub>FSC

As características das curvas de redução na Figura 37 podem ser justificadas considerando as contribuições das seguintes espécies: a) óxidos de

metais nobres formados durante o pré-tratamento oxidante ( $\text{PtO}_2$ ,  $\text{Rh}_2\text{O}_3$ , etc) e b) redução do Ce(IV) para Ce(III) no  $\text{CeO}_2$  ou  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ <sup>17, 55, 70</sup>.

Para  $\text{C}_0$  um pico largo é observado em torno de  $358^\circ\text{C}$  como contribuição das espécies em geral do *washcoat*. Como consequência do envelhecimento do catalisador, o pico largo origina três picos, em torno de  $335$ ,  $400$  e  $530^\circ\text{C}$ , indicando que as espécies dos metais nobres foram distribuídas na superfície e/ou houve mudança no estado de oxidação do cério. O aumento do consumo de hidrogênio, a  $335^\circ\text{C}$ , para  $\text{C}_{115}\text{FSC}$  indica redispersão dos sítios ativos superficiais.

Os picos na região mais elevada de temperatura são atribuídos normalmente à redução de óxidos de cério, e o aumento na temperatura de redução pode ser usado como um critério para avaliar a desativação catalítica pela diminuição da capacidade de armazenamento de oxigênio (*oxygen storage capacity, OSC*)<sup>17</sup>.

#### 4.2.2.2.7 Quimissorção de hidrogênio

Na Tabela 29, os dados obtidos para a área metálica e dispersão confirmaram a suposição das mudanças morfológicas observadas por MEV e adsorção de  $\text{N}_2$  que refletiram de alguma forma na redispersão das espécies de metais nobres.

Tabela 29. Teores de metal nobre, área metálica e dispersão das frações de  $\text{C}_{115}\text{B}$  e  $\text{C}_{115}\text{FSC}$  (extraídas com FSC a  $100^\circ\text{C}$ , 1500 psi e 10% MeOH)

Catalisador	Pt (%)	Rh (%)	$S_{\text{metálica}}$ ( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )	D (%)
$\text{C}_{115}\text{B}$	0,51	0,12	0,105	6,0
$\text{C}_{115}\text{FSC}$	0,57	0,12	0,453	24,0

Observa-se que após a extração com  $\text{CO}_2$  supercrítico, a fração  $\text{C}_{115}\text{FSC}$  apresenta uma dispersão metálica equivalente a um catalisador novo (24,0%), evidenciando que houve uma redistribuição significativa dos sítios ativos superficiais.

## 5 CONCLUSÃO

Os catalisadores automotivos envelhecidos sob condições reais de tráfego urbano, retirados de veículo da frota de táxi de Salvador-BA, movido à gasolina com etanol, apresentaram características próprias de desgaste devido às condições severas de temperatura da operação do motor de combustão interna, aos agentes químicos depositados ou incorporados ao sistema catalítico e às ações mecânicas determinadas pela forma de utilização do automóvel.

As temperaturas altas de operação dos catalisadores automotivos causaram grandes alterações no substrato de cordierita, no recobrimento de alumina (*washcoat*), e nos metais nobres e promotores. As diversas técnicas de caracterização comprovaram mudanças na composição dos elementos ativos, promotores e estabilizadores presentes no *washcoat*, como a redução do Ce(IV) para Ce(III) nos óxidos  $\text{CeO}_2$  ou  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ , a sinterização dos metais nobres observados pela diminuição abrupta das áreas metálicas e dispersões do catalisador novo para o similar envelhecido no veículo, e as alterações nas propriedades texturais, como valores menores de área BET e volume de poro, observadas nos catalisadores envelhecidos.

Nos monólitos anteriores (A) e posteriores (P), que formam a estrutura do catalisador automotivo, observaram-se resíduos de carbono depositados sobre os canais desses monólitos, que se originam diretamente do motor do veículo pelo processamento químico dos materiais combustíveis, óleos lubrificantes e aditivos. A natureza destes depósitos carbonáceos foi investigada por XPS e verificou-se a formação de espécies pré-grafíticas. Outros elementos são oriundos da composição das peças metálicas do motor, da descarga, do combustível ou do óleo lubrificante, p.ex., P, S, Ca, Fe, Ni, Zn, Cu, Pb, Cd, Cr etc. e são tratados na literatura como venenos pela deposição nos poros e bloqueio dos sítios catalíticos. Como derivados do P, foram comprovadas na superfície catalítica formações de ortofosfatos, pirofosfatos e metafosfatos que desativam os catalisadores automotivos, enquanto que, para os derivados de S, foram comprovadas fases inativas de sulfatos e sulfitos.

A formação do  $\text{CePO}_4$  desempenha um papel muito importante na desativação catalítica dos TWCs pela estabilidade que apresenta a altas temperaturas, o que dificulta a propriedade de redução/oxidação do par  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ , afetando a capacidade de armazenamento de oxigênio (*oxygen storage capacity*, OSC), propriedade muito importante no funcionamento do catalisador automotivo.

Foram desenvolvidos métodos alternativos para a regeneração de frações do catalisador automotivo envelhecido em condições reais, utilizando os processos de lixiviação assistida por ultra-som e por tratamento com  $\text{CO}_2$  supercrítico.

As frações do catalisador envelhecido submetidas à lixiviação assistida por ultra-som (LUS), utilizando água, metanol ou etanol como solventes, exibem taxas de conversão de NO a  $\text{N}_2$  menores do que a fração sem tratamento, sugerindo que esses meios não são eficientes na recuperação da atividade catalítica. Outros meios, como diclorometano, ácido acético, ácido oxálico e ácido clorídrico diluído, são mais eficientes na conversão de NO para  $\text{N}_2$ . Apesar de HCl ser desaconselhado, como ácido forte, para a limpeza de superfícies pela possibilidade de afetar o substrato catalítico, a solução aquosa a 5% do HCl foi o meio mais eficiente na extração das fases inativas com repercussão positiva na atividade catalítica. A utilização do método de regeneração com HCl diluído deve-se a possibilidade de redispersão dos metais nobres na camada mais externa do *washcoat*, aumento do acesso aos microporos e remoção de S.

O tratamento dos conversores envelhecidos com  $\text{CO}_2$  supercrítico (FSC) parece adequado como método de regeneração. De acordo com o planejamento fatorial  $2^k$  empregado, os parâmetros mais importantes a serem controlados são: a pressão, o teor de metanol e as interações entre temperatura/teor de metanol e pressão/teor de metanol. Os melhores resultados foram obtidos por tratamento dos conversores envelhecidos com  $\text{CO}_2$  supercrítico obtido a  $100^\circ\text{C}$ , 1500 psi e 10% de metanol na carga, resultando em conversões de 54% na redução de NO com CO, o que corresponde a 93% da conversão obtida para o catalisador novo e recuperação de 85% em relação à fração sem tratamento.

A lixiviação assistida por ultra-som com HCl diluído é mais eficiente para extrair S, enquanto que o tratamento com FSC é mais eficiente na extração de P. A utilização de HCl 5% causa um aumento significativo da área BET, a qual é acompanhada por aumento da área de microporos e diminuição do diâmetro médio de poros. As áreas BET e de microporos aumentam na regeneração por FSC, mas

em menor extensão do que o observado com HCl. No entanto, o tratamento com FSC causa um aumento no diâmetro médio de poros do catalisador.

A redispersão das fases ativas de metais nobres é possível tanto pela lixiviação assistida por ultra-som com HCl diluído, que causa perda de metal nobre (diminuição no teor de Pt), como pelo tratamento por FSC que é mais conservativo. Os tratamentos são eficientes na recuperação da conversão de NO a N<sub>2</sub>, sendo que a lixiviação assistida por ultra-som com HCl diluído é um pouco mais eficiente do que o tratamento com FSC. Em ambos os processos, observam-se conversões totais de CO a CO<sub>2</sub>.

Do exposto, pode-se concluir que os métodos LUS e FSC são eficientes na limpeza e redispersão dos sítios ativos da superfície catalítica dos catalisadores automotivos, possibilitando a regeneração da atividade dos conversores automotivos envelhecidos. Esses métodos de regeneração se apresentam como novas alternativas para a tecnologia automotiva no sentido de prolongar a vida útil desses sistemas, principalmente, nos veículos com muitos anos de utilização.

A avaliação de exemplares de catalisadores automotivos envelhecidos em automóveis nacionais em condições reais é inédita. Os tratamentos por lixiviação assistida por ultra-som (LUS) ou por CO<sub>2</sub> supercrítico (FSC) podem ser considerados processos inéditos de regeneração de catalisadores automotivos, não-disponíveis na literatura aberta.

## 5.1 PERSPECTIVAS

Os resultados do estudo exploratório apresentado nesta tese deverão ser posteriormente aprofundados, de modo a estabelecer o potencial da tecnologia de regeneração de catalisadores automotivos delineada neste trabalho.

Algumas metas a serem alcançadas:

- Investigação do efeito dos tratamentos propostos sobre o monólito posterior (oxidação de CO e hidrocarbonetos) e regeneração do monólito inteiro pelos métodos propostos.

- Análise por XPS sobre as mudanças de estado de oxidação e o ambiente químico sofridas pelos metais nobres na superfície dos catalisadores automotivos.
- Estudos comparativos entre os catalisadores automotivos visando avaliar a capacidade de armazenamento de oxigênio, utilizando o ciclo TPR/TPO.
- Testes de longa duração e em condições reais com os monólitos regenerados.
- Análise dos efluentes do catalisador automotivo após os tratamentos de regeneração, em vistas à seletividade do conversor.
- Avaliação dos impactos ambientais, econômicos e sociais da tecnologia de regeneração.



## REFERÊNCIAS

- 
- <sup>1</sup> AMBIENTE BRASIL. **Informes sobre as questões ambientais**. Disponível em: <[www.ambientebrasil.com.br](http://www.ambientebrasil.com.br)>. Acesso em: 23 mar. 2006.
- <sup>2</sup> SICAP. **Cuidados com o catalisador**. Disponível em: <[www.sicap.com.br/portugues/sitemap.htm](http://www.sicap.com.br/portugues/sitemap.htm)>. Acesso em: 10 maio 2006.
- <sup>3</sup> SIFECA. **Escapamento veicular**. Disponível em: <[www.sifeca.com/iframe/escape](http://www.sifeca.com/iframe/escape)>. Acesso em: 17 jul. 2006.
- <sup>4</sup> HECK, Ronald M.; FARRAUTO, Robert J. **Catalytic air pollution control: commercial technology**. New York: Van Nostrand Reinhold, 1995. 206p.
- <sup>5</sup> EPA (Environmental Protection Agency). **Poluentes atmosféricos**. Disponível em: <[www.epa.gov](http://www.epa.gov)>. Acesso em: 10 jun. 2003.
- <sup>6</sup> SUN KOU, Maria. R.; ANDRADE, Heloysa. **Química de los óxidos de nitrógeno en la atmósfera y efectos adversos**. In: Eduardo Lombardo (Ed.) Reducción de la contaminación atmosférica provocada por los óxidos de nitrógeno. Madrid: Ediciones CYTED, 2003, Proyecto V. 7, capítulo 2, p. 13-30
- <sup>7</sup> CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental): **Qualidade do ar**. Disponível em: <[www.cetesb.sp.gov.br/Ar](http://www.cetesb.sp.gov.br/Ar)>. Acesso em: 12 abr. 2006.
- <sup>8</sup> SBPC (Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência). **Jornal da Ciência: Academias de ciência aconselham promoção de eficiência energética**. Rio de Janeiro: ano XX, n. 578, p. 1-12, jun. 2006.
- <sup>9</sup> JOBSON, Edward. Future challenges in automotive emission control. **Topics in Catalysis**, Berlin, v. 28, n. 1-4, p. 191-199, Apr. 2004.
- <sup>10</sup> MECANICA ON LINE: **Seu veículo: os catalisadores, na teoria e na prática**. Ano 2. 14.ed. Fev. 2001. Disponível em: <[www.mecanicaonline.com.br](http://www.mecanicaonline.com.br)>. Acesso em: 17 mar. 2001
- <sup>11</sup> NUNES, Roberto. **Sujos e barulhentos**. Salvador: A Tarde, Caderno AUTO&MOTO, 01 junho. 2004, p. 6.
- <sup>12</sup> ROKOSZ, M. J. *et al.* Characterization of phosphorus-poisoned automotive exhaust catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, New York, v. 33, n. 3, p. 205-215, Oct. 2001.
- <sup>13</sup> LEITE, Maria Elizabeth. **Metodologias de avaliação de qualidade de vida em cidades médias**. Disponível em: <[revista.fapemig.br/materia.php?id=41A](http://revista.fapemig.br/materia.php?id=41A)>. Acesso em: 11 maio 2006.

- 
- <sup>14</sup> MARCONI, Marina de A.; LAKATOS, Eva M. **Fundamentos de metodologia científica**. 6. ed. São Paulo: Atlas, 2005.
- <sup>15</sup> CDTM (Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Mecânica). **Ciclo Otto**. Disponível em: <[www.cdtm.com.br/artigostecnicos](http://www.cdtm.com.br/artigostecnicos)>. Acesso em: 13 jul. 2006.
- <sup>16</sup> SIFECA. **Área técnica**: escape e catalisador. Disponível em: <[www.sifeca.com/serviços.html](http://www.sifeca.com/serviços.html)>. Acesso em: 31 ago. 2007.
- <sup>17</sup> KASPAR, Jan; FORNASIERO, Paulo; HICKEY, Neal. Automotive catalytic converters: current status and some perspectives. **Catalysis Today**, New York, v. 77, n. 4, p. 419 – 449, Jan. 2003.
- <sup>18</sup> NGK/NTK. **Sonda lambda**. Disponível em: <[www.ngkntk.com.br](http://www.ngkntk.com.br)>. Acesso em: 13 jul. 2006
- <sup>19</sup> SÁ, Ricardo A. B. de. **Gasolina**. Centro de Pesquisas da Petrobras. Disponível em: <[www2.petrobras.com.br/portugues/index.asp#](http://www2.petrobras.com.br/portugues/index.asp#)> Acesso em: 12 jul. 2006
- <sup>20</sup> PETROBRAS. **Tipos de gasolina**: fichas de segurança (FISPQS). Disponível em: <[www.br.com.br/portalbr/calandra.nsf](http://www.br.com.br/portalbr/calandra.nsf)>. Acesso em: 18 jul. 2006
- <sup>21</sup> BAIRD, Colin. **Química ambiental**. 2.ed. Tradução Maria Angeles L. Recio; Luiz Carlos M. Carrera. Porto Alegre: Bookman, 2002. Tradução de: *Environmental Chemistry*, 2/e.
- <sup>22</sup> McCABE, Robert W.; MITCHELL, P. J. Oxidation of ethanol and acetaldehyde over alumina-supported catalysts. **Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.**, New York, v. 22, n. 2, p. 212-217, June 1983.
- <sup>23</sup> ÁVILA, Pedro; SUÁREZ, Silvia. Métodos catalíticos para evitar la emisión de NOx a la atmósfera. In: Eduardo Lombardo (Ed.) **Reducción de la contaminación atmosférica provocada por los óxidos de nitrógeno**. Madrid: Ediciones CYTED, 2003. Proyecto V. 7, capítulo 4, p. 39 - 64.
- <sup>24</sup> BIRGERSSON, Henrik *et al.* Deactivation and regeneration of spent three-way automotive exhaust gas catalysts (TWC). **Topics in Catalysis**, Amsterdam, v. 28, n. 1, p. 433-437, July 2004.
- <sup>25</sup> NAKAJIMA, Fumito. Air pollution control with catalysis – past, present and future. **Catalysis Today**, New York, v. 10, n. 1, p. 1–20, Aug. 1991.
- <sup>26</sup> IWAMOTO, Masakazu; HAMADA, Hideaki. Removal of nitrogen monoxide from exhaust gases through novel catalytic processes. **Catalysis Today**, New York, v. 10, n. 1, p. 57 – 71, Aug. 1991.
- <sup>27</sup> RAHKAMAA, Katariina; SALMI, Tapio. Investigation of the catalytic decomposition of NO and N2O on supported Rh with transient techniques. **Chemical Engineering Science**, New York, v. 54, n. 20, p. 4343-4349, Oct. 1999.

- 
- <sup>28</sup> FARRAUTO, Robert J.; HECK, Ronald M. Catalytic converters: state of the art and perspectives. **Catalysis Today**, New York, v. 51, n. 3-4, p. 351-360, July 1999.
- <sup>29</sup> SHELEF, Mordecai; McCABE, Robert W. Twenty-five years after introduction of automotive catalysts: what next? **Catalysis Today**, New York, v. 62, n. 1, p. 35–50, Sep. 2000.
- <sup>30</sup> CAMPANATI, M.; FORNASARI, G.; VACCARI, A. Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts. **Catalysis Today**, New York, v. 77, n. 4, p. 299–314, Jan. 2003.
- <sup>31</sup> WILLIAMS, Jimmie L. Monolith structures, materials, properties and uses. **Catalysis Today**, New York, v. 69, n. 1-4, p. 3–9, Set. 2001.
- <sup>32</sup> KAPTEIJN, Freek *et al.* New non-traditional multiphase catalytic reactors based on monolithic structures. **Catalysis Today**, New York, v. 66, n. 2-4, p. 133-134, Mar. 2001.
- <sup>33</sup> FUNABIKI, M.; YAMADA, T.; KAYANO K. Auto exhaust catalysts. **Catalysis Today**, New York, v.10, n. 1, p. 33–43, Aug. 1991.
- <sup>34</sup> SHIGAPOV, Albert N. *et al.* The preparation of high-surface-area cordierite monolith by acid treatment. **Applied Catalysis A: General**, New York, v. 182, n. 1, p. 137-146, June 1999.
- <sup>35</sup> JOHNSON MATTHEY. **Advanced three-way catalysts**: optimization by targeted zoning of precious metal. Global Emissions Management, Hertfordshire, England, v. 2, n. 8, p. 2-3, Autumn 2005.
- <sup>36</sup> BIRGERSSON, Henrik *et al.* An investigation of a new regeneration method of commercial aged three-way catalysts. **Applied catalysis B: Environmental**, New York, v. 65, n. 1-2, p. 93-100, May 2006.
- <sup>37</sup> BARTHOLOMEW, Calvin H. Mechanisms of catalyst deactivation. **Applied Catalysis A: General**, New York, v. 212, n. 1-2, p. 17-60, Apr. 2001.
- <sup>38</sup> BECK, Donald D.; SOMMERS, John W.; DIMAGGIO, Craig L. Axial characterization of catalytic activity in close-coupled light-off and under-floor catalytic converters. **Applied catalysis B: Environmental**, New York, v. 11, n. 3-4, p. 257-272, Mar. 1997.
- <sup>39</sup> ANGELIDIS, T. N.; PAPADAKIS, V. G. Partial regeneration of an aged commercial automotive catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, New York, v. 12, n. 2-3, p. 193-206, June 1997.
- <sup>40</sup> MURAKI, Hideaki; ZHANG, Geng. Design of advanced automotive exhaust catalysts. **Catalysis Today**, New York, v. 63, n. 2-4, p. 337-345, Dec. 2000.

- 
- <sup>41</sup> ROHÉ, R.; PITCHON, V. Evolution of structural properties of three-way catalysts according to the ageing procedure. **Topics in Catalysis**, Berlin, v. 16-17, n. 1-4, p. 311-315, 2001.
- <sup>42</sup> LASSI, U. *et al.* Effect of ageing atmosphere on the deactivation of Pd/Rh automotive exhaust gas catalysis: catalytic activity and XPS studies. **Applied Catalysis A: General**, New York, v. 263, n. 2, p. 241-248, June 2004.
- <sup>43</sup> XU, Lifeng *et al.* Cerium phosphate in automotive exhaust catalyst poisoning. **Applied Catalysis B: Environmental**, New York, v. 50, n. 1-2, p. 113-125, June 2004.
- <sup>44</sup> KALLINEN, Kauko; SUOPANKI, Aslak; HÄRKÖNEN. Laboratory scale simulation of three-way catalyst engine ageing. **Catalysis Today**, New York, v. 100, n. 3-4, p. 223-228, Feb. 2005.
- <sup>45</sup> LARESE, C. *et al.* The effect of calcination temperature on the oxygen storage and release properties of CeO<sub>2</sub> and Ce-Zr-O metal oxides modified by phosphorus incorporation. **Applied Catalysis B: Environmental**, New York, v. 59, n. 1-2, p. 13-25, July 2005.
- <sup>46</sup> ZOTIN, Fátima M. Z. *et al.* Investigação das causas de desativação de catalisadores automotivos comerciais envelhecidos em banco de provas. In: 13<sup>o</sup> CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE; 3<sup>o</sup> CONGRESSO DE CATÁLISE DO MERCOSUL, Foz do Iguaçu/PR, 2005. **Anais do CBCat**. Rio de Janeiro: SBCat, 2005a. p. 1088 -1093.
- <sup>47</sup> ZOTIN, Fátima M. Z. *et al.* Automotive catalyst deactivation: case studies. **Catalysis Today**, New York, v. 107-108, n. 24, p. 157-167, Oct. 2005b
- <sup>48</sup> LETICHEVSKY, Sonia *et al.* A estabilidade térmica de sistemas CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>. In: 13<sup>o</sup> CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE; 3<sup>o</sup> CONGRESSO DE CATÁLISE DO MERCOSUL, Foz do Iguaçu/PR, 2005. **Anais do CBCat**. Rio de Janeiro: SBCat, 2005. p. 788 -793.
- <sup>49</sup> ZHAO, Dongmei; CHAN, Albert; LJUNGSTRÖM, Evert. Performance study of 48 road-aged commercial three way catalytic converters. **Water, Air & Soil Pollution**, Netherlands, v. 169, n. 1-4, p. 255-273, Jan. 2006
- <sup>50</sup> OH, Se H.; CAVENDISH, James C. Design aspects of poison-resistant automobile monolithic catalysts. **Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.**, New York, v. 22, n. 4, p. 509-516, Dec. 1983.
- <sup>51</sup> WU, Ching-Hsong; HAMMERIS, Robert H. Development of a low cost, thermally stable, monolithic three-way catalyst system. **Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.**, New York, v. 22, n. 4, 559-565, Dec. 1983.
- <sup>52</sup> WILLIAMSON, W. B. *et al.* Effects of oil phosphorus on deactivation of monolithic three-way catalysts. **Applied Catalysis**, New York, v. 15, n. 2, 277-292, Dec. 1985.

- 
- <sup>53</sup> ANGELIDIS, T. N.; SKLAVOUNOS, S. A. A SEM-EDS study of new and used automotive catalysts. **Applied Catalysis A: General**, New York, v. 133, n. 1, p. 121-132, Dec. 1995.
- <sup>54</sup> FEIO, Lílian S. F. *et al.* O efeito da adição de CeO<sub>2</sub> no comportamento catalítico de Pd/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. In: 13º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE; 3º CONGRESSO DE CATÁLISE DO MERCOSUL, Foz do Iguaçu/PR, 2005. **Anais do CBCat**. Rio de Janeiro: SBCat, 2005. p. 300 – 305.
- <sup>55</sup> GRANADOS, M. LÓPEZ *et al.* Effect of mileage on the deactivation of vehicle-aged three-way catalysts. **Catalysis Today**, New York, v. 107-108, n. 13, p. 77-85, Oct. 2005.
- <sup>56</sup> JIA, Liwei *et al.* The influence of fuel type on carbon deposition over precious metal containing motorcycle catalysts. **Catalysis Communications**, Washington, v. 6, n. 12, p. 757-761, Dec. 2005.
- <sup>57</sup> FORZATTI, Pio; LIETTI, Luca. Catalyst deactivation. **Catalysis Today**, New York, v. 52, n. 2-3, p. 165-181, Set. 1999.
- <sup>58</sup> ANGOVE, Dennys E.; CANT, Noel W. Position dependent phenomena during deactivation of three-way catalytic converters on vehicles. **Catalysis Today**, New York, v. 63, n. 2-4, p. 371-378, Dec. 2000.
- <sup>59</sup> RABINOWITZ, Harold N.; TAUSTER, Samuel J.; HEEK, Ronald M. The effects of sulfur & ceria on the activity of automotive Pd/Rh catalysts. **Applied Catalysis A: General**, New York, v. 212, n. 1-2, p. 215-222, Apr. 2001.
- <sup>60</sup> JONES, J. M. *et al.* Sulphur poisoning and regeneration of precious metal catalysed methane combustion. **Catalysis Today**, New York, v. 81, n. 4, p. 589 – 601, July 2003.
- <sup>61</sup> TRIMM, D. L. The regeneration or disposal of deactivated heterogeneous catalysis. **Applied Catalysis A: General**, New York, v. 212, n. 1-2, p. 153-160, Apr. 2001.
- <sup>62</sup> BOTAS, Juan A. *et al.* Kinetic considerations of three-way catalysis in automobile exhaust converters. **Applied Catalysis B: Environmental**, New York, v. 32, n. 4, p. 243-256, Aug. 2001.
- <sup>63</sup> MACLEOD, Norman; ISAAC, James; LAMBERT, Richard M. A comparison of sodium-modified Rh/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pd/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts operated under simulated TWC conditions. **Applied Catalysis B: Environmental**, New York, v. 33, n. 4, p. 335-343, Oct. 2001.
- <sup>64</sup> UY, Dayrene *et al.* Observation of cerium phosphate in aged automotive catalysts using Raman spectroscopy. **Applied Catalysis B: Environmental**, New York, v. 41, n. 3, p. 269-278, Mar. 2003.

- 
- <sup>65</sup> MARTIN, L. *et al.* Simulation three-way catalyst ageing. Analysis of two conventional catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, New York, v. 44, n. 1, p. 41-52, Aug. 2003
- <sup>66</sup> LARESE, C. *et al.* Deactivation of real three way catalysts by CePO<sub>4</sub> formation. **Applied catalysis B: Environmental**, New York, v. 40, n. 4, p. 253-356, Feb. 2003.
- <sup>67</sup> GRANADOS, M. LÓPEZ *et al.* Modification of a three-way catalyst washcoat by aging: a study along the longitudinal axis. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 252, n. 24, p. 8442-8450, Oct. 2006.
- <sup>68</sup> ZHAO, Dongmei; CHAN, Albert; LJUNGSTRÖM, Evert. Performance study of 48 road –aged commercial three way catalytic converters. **Water, Air & Soil Pollution**, Netherlands, v. 169, n. 1-4, p. 255-273, Jan. 2006.
- <sup>69</sup> DELANNAY, Francis; DELMON, Bernard. Methods of catalyst characterization: an overview. In. **Characterization of heterogeneous catalysts**. New York: Marcel Dekker, Inc., 1984. Cap. 1, p. 1-3.
- <sup>70</sup> LARESE, C. *et al.* Effects of calcination temperature on the stability of CePO<sub>4</sub> detected in vehicle-aged commercial three-way catalysts. **Applied catalysis B: Environmental**, New York, v. 48, n. 2, p. 113-123, Mar. 2004.
- <sup>71</sup> HICKEY, Neal *et al.* Reactivation of aged model Pd/Ce<sub>0,68</sub>Zr<sub>0,32</sub>O<sub>2</sub> three-way catalyst by high temperature oxidizing treatment. **Chemical Communications**, Cambridge, n. 2, p. 196-197, Jan. 2004.
- <sup>72</sup> WONG, Chor; McCABE, Robert W. Effects of high-temperature oxidation and reduction on the structure and activity of Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Rh/SiO<sub>2</sub> catalysts. **Journal of Catalysis**, Amsterdam, V. 119, n. 1, p. 47-64, Set.1989.
- <sup>73</sup> BIRGERSSON, Henrik *et al.* Thermal gas treatment to regenerate spent automotive three-way exhaust gas catalysts (TWC). **Applied catalysis B: Environmental**, New York, v. 54, n. 3, p. 193-200, Dec. 2004.
- <sup>74</sup> BIRGERSSON, Henrik. **Development and assessment of regeneration methods for commercial automotive three-way catalysts**. 2006. 57 f. Tese (Doctoral Thesis). Department of Chemical Engineering and Technology, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden
- <sup>75</sup> LAMBROU, Panayiota S. *et al.* The effects of the use of weak organic acids on the improvement of oxygen storage and release properties of aged commercial three-way catalysts. **Applied catalysis B: Environmental**, New York, v. 59, n. 1-2, p. 1-11, July 2005.
- <sup>76</sup> CHRISTOU, Stavroula *et al.* Reactivation of an aged commercial three-way catalyst by oxalic and citric acid washing. **Environmental Science & Techonology**, Washington, v. 40, n. 6, p. 2030-2036, Mar. 2006.

- 
- <sup>77</sup> CHRISTOU, Stavroula; BIRGERSSON, Henrik; EFSTATHIOU, Angelos M. Reactivation of severely aged commercial three-way catalyst by washing with weak EDTA and oxalic solutions. **Applied Catalysis B: Environmental**, New York, v. 71, n. 3-4, p. 185-198, Feb. 2007.
- <sup>78</sup> GOMES Jr., Walter A. *et al.* Influence of the extraction methods to remove organic templates from Al-MCM-41 molecular sieves. **Materials Chemistry and Physics**, v. 93, n. 1, p. 133-137, Set. 2005.
- <sup>79</sup> MELIANDE, André L. S.; SILVEIRA, Carmen L. P. **Lixiviação ácida assistida por ultra-som para determinação de Fe, Ni e V em amostras de asfaltenos com ICP OES.** Disponível em: <[sphere.rdc.pucRio.br/relatorio\\_resumo2006/relatorio/CTC/Qui/Andr%E9%20Luiz%20Saraceno%20Meliande.pdf](http://sphere.rdc.pucRio.br/relatorio_resumo2006/relatorio/CTC/Qui/Andr%E9%20Luiz%20Saraceno%20Meliande.pdf)>. Acesso em: 19 nov. 2007.
- <sup>80</sup> WIKIPEDIA **Ultra-som e sonicação.** Disponível em: <<http://pt.wikipedia.org/wiki/Ultra-som>> e <[pt.wikipedia.org/wiki/Sonicação](http://pt.wikipedia.org/wiki/Sonicação)>. Acesso em 19 nov. 2007.
- <sup>81</sup> BARROS NETO, Benício de.; SCARMINIO, Ieda S.; BRUNS, Roy E. **Como fazer experimentos:** pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. Campinas, SP: Unicamp, 2001.
- <sup>82</sup> FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise Heterogênea.** Lisboa: Fundação Clouste-Gulbenkian, 1989. p. 112 – 113.
- <sup>83</sup> KOBYLINSKI, T. P.; TAYLOR, B. W. Catalytic Chemistry of nitric oxide. II. Reduction of nitric oxide over noble metal catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 33, p. 376, 1974.
- <sup>84</sup> NAVARRO, R. M. *et al.* Production of hydrogen by oxidative reforming of ethanol over Pt catalysts supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modified with Ce and La. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 55, n. 4, p. 229 – 241, Feb. 2005.
- <sup>85</sup> BURROUGHS, P.; HAMNETT, A.; ORCHARD, A. F.; THORNTON, G. Journal of Chemical Society, Dalton Transactions, (1976) 1686. In: LARESE, C. *et al.* The effect of calcination temperature on the oxygen storage and release properties of CeO<sub>2</sub> and Ce-Zr-O metal oxides modified by phosphorus incorporation. **Applied catalysis B: Environmental**, New York, v. 59, n. 1-2, p. 13-25, July 2005.
- <sup>86</sup> ESTRADE-AZWARCKOPF, Henriette. XPS photoemission in carbonaceous materials: a “defect” peak beside the graphitic asymmetric peak. **Carbon**, v. 42, n. 8-9, p. 1713 – 1721, 2004.
- <sup>87</sup> DARMSTADT, H.; ROY, C.; KALIAGUINE, S.; CHOI, S. J.; RYOO, R. Surface chemistry of ordered mesoporous carbons. **Carbon**, v. 40, n. 12-13, p. 2673 – 2683, 2002.

- 
- <sup>88</sup> NOCU, Marek. Structural studies of phosphate glasses with high ionic conductivity. **Journal of Non-crystalline Solids**, v. 333, n. 3, p. 90-94, Jan. 2004.
- <sup>89</sup> LIMOUSY, L. *et al.* SO<sub>2</sub> sorption on fresh and aged SO<sub>4</sub> traps. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 42, n. 3, p. 237 – 249, May 2003.
- <sup>90</sup> SANGWICHIAN, C.; ARANOVICH, G. L.; DONOHUE, M. D. Density functional theory predictions of adsorption isotherms with hysteresis loops. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 206, n. 1 – 3, p. 313 – 320, Jul. 2002.
- <sup>91</sup> ALEGRE, V. V.; SILVA, M. A. P.; SCHMAL, M. Catalytic combustion of methane over palladium alumina modified by niobia. **Catalysis Communications**, v. 7, p. 314, 2006.
- <sup>92</sup> SOUZA, Ednaldo C. **Redução de NO por CO sobre catalisadores Pd/Zr<sub>0,01</sub>Al<sub>1,99</sub>O<sub>3</sub>**. 2007. 116 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador.
- <sup>93</sup> ABNT (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS). **NBR 14724**: informação e documentação: trabalhos acadêmicos: apresentação. 2. ed. Rio de Janeiro, 2005. 9p.
- <sup>94</sup> ACRES, G.J.K; HARRISON, B. The development of catalysts for emission control from motor vehicles: early research at Johnson Matthey. **Topics in Catalysis**, Amsterdam, v. 28, n. 1-4, p. 3-11, Apr. 2004.
- <sup>95</sup> ANVISA (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA). **Resolução 176 de 24.10.2000**: Padrão de qualidade do ar interno. Disponível em: <www.anvs.com.br>. Acesso em: 16 jun. 2003.
- <sup>96</sup> ALLOWAY, B. J.; AYRES, D. C. **Chemical principles of environmental pollution**. 1<sup>st</sup>. ed. Glasgow: Blackie Academic & Professional, 1994.
- <sup>97</sup> ARAYA, P. *et al.* Eliminación de NO<sub>x</sub> en gases emitidos fuentes móviles (Otto e Diesel). In: Eduardo Lombardo (Ed.) **Reducción de la contaminación atmosférica provocada por los óxidos de nitrógeno**. Madrid: Ediciones CYTED, 2003, Proyecto V. 7, capítulo 8, p. 141 - 160.
- <sup>98</sup> A TARDE. **Deputado denuncia fraude em combustível na Bahia**. Salvador, 16 abr. 2005.
- <sup>99</sup> BALDO, Jeferson. Sábado é Dia Mundial Sem Carro. **Tribuna Catarinense**, Florianópolis, 21 set. 2007. Disponível em: <www.jornaltribuna.com.br>. Acesso em: 24 set. 2007.
- <sup>100</sup> BARROS NETO, Benício; SCARMINIO, Ieda Spacino; BRUNS, Roy Edward. **Como fazer experimentos**: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. Campinas, SP: Editora da Unicamp, 2001.



- 
- <sup>101</sup> BIRTILL, John, J. But will it last until the shutdown? Deciphering catalyst decay! **Catalysis Today**, New York, v. 81, n. 4, p. 531-545, July 2003.
- <sup>102</sup> BRASIL, Ministério do Meio Ambiente. Decreto nº. 3.179/99, de 21 de setembro de 1999. Dispõe sobre a especificação das sanções aplicáveis às condutas e atividades lesivas ao meio ambiente. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 22 de set. 1999. Seção 1, p. 1.
- <sup>103</sup> BRUEHLMANN, Stefan *et al.* Three way-catalyst induced benzene formation: a precursor study. **Applied Catalysis B: Environmental**, New York, v. 70, l. 1-4, p. 276-283, Jan. 2007.
- <sup>104</sup> BRUN, Rosa M. A. **Poluição afeta a saúde em cidades menores**. Disponível em: <[www.agencia.fapesp.br/boletim](http://www.agencia.fapesp.br/boletim)>. Acesso em: 09 set. 2004.
- <sup>105</sup> BURCH, Robbie. Scientific and technical developments in automotive emission control since the 1970s. **Topics in Catalysis**, Amsterdam, v. 28, n. 1-4, p. 1-2, Apr. 2004.
- <sup>106</sup> CARBONO. **O que são créditos de carbono? e Mercado de carbono**. Disponível em: <[www.ambientebrasil.com.br](http://www.ambientebrasil.com.br)> e <[www.carbonobrasil.com/faq.htm](http://www.carbonobrasil.com/faq.htm)>. Acesso em: 17 jul. 2007.
- <sup>107</sup> CENTI, Gabriele *et al.* Environmental catalysis: trends and outlook. **Catalysis Today**, New York, v. 75, n. 1-4, p. 3-15, July 2002.
- <sup>108</sup> CENTI, Gabriele; PERATHONER, Siglinda. Novel catalyst design for multiphase reactions. **Catalysis Today**, New York, v. 79-80, n. 1, p. 3-13, Apr. 2003.
- <sup>109</sup> CETREL (Centro de Tratamento de Efluentes Líquidos). **Legislação Ambiental**. Disponível em: <[www.cetrel.com.br](http://www.cetrel.com.br)>. Acesso em: 11 maio 2006.
- <sup>110</sup> CHUANG, Steven S. C.; TAN, C. C. Mechanistic studies of the NO-CO reaction on Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> under net-oxidizing conditions. **Journal of Catalysis**, Amsterdam, V. 173, n. 1, p. 95-104, Jan. 1998.
- <sup>111</sup> CHUNJIE, Wang *et al.* Effect of ethanol gasoline and unleaded gasoline on exhaust emissions from electronic fuel injection vehicles with three-way catalytic converter. **Huanjing Kexue**, Beijing, v. 25, l. 4, p. 113-116, [ ] 2004.
- <sup>112</sup> CHRISTOU, Stavroula *et al.* Efficient in-situ regeneration method of the catalytic activity of aged TWC. **Topics in Catalysis**, Amsterdam, v. 42-43, n. 1-4, p. 415-419, May 2007b.
- <sup>113</sup> CICLO OTTO. **Ciclo termodinâmico para motores de quatro tempos**. Disponível em: <[http://techni.tachemie.uni-leipzig.de/otto/simotto\\_eng.html](http://techni.tachemie.uni-leipzig.de/otto/simotto_eng.html)>. Acesso em: 09/05/2006.
- <sup>114</sup> CIOLA, Remolo. **Fundamentos da catálise**. São Paulo: Moderna/USP, 1981.

- 
- <sup>115</sup> CONAMA (Conselho Nacional de Meio Ambiente). **Política nacional de meio ambiente e Resolução n. 003, de 28.06.90.** Disponível em: <[www.mma.gov.br/pot/conama](http://www.mma.gov.br/pot/conama)>. Acesso em: 17 jun. 2003.
- <sup>116</sup> CYBULSKY, A.; MOULIJN, J. A. **Catal. Rev.-Sci. Eng.** New York, v. 36, p. 179, 1994. In: CAMPANATI, M *et al.* Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts. **Catalysis Today**, New York, v. 77, n. 4, p. 299–314, Jan. 2003.
- <sup>117</sup> DJÉGA-MARIADASSOU, Gerald. From three-way to deNOx catalysis: a general model. **Catalysis Today**, New York, v. 90, n. 1-2, p. 27-34, June 2004.
- <sup>118</sup> SHELEF, Mordecai.; GRAHAM, G. W. Why rhodium in automotive three-way catalysts? **Catalysis Reviews**, v. 36, n. 3, p. 433-457, Aug 1994.
- <sup>119</sup> GONZÁLEZ-VELASCO, Juan R. *et al.* Influence of water and hydrocarbon processed in feedstream on the three-way behaviour of platinum-alumina catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, New York, v. 12, l. 1, p. 61-79, May 1997.
- <sup>120</sup> GLOBO. **Inspeção veicular: combate à poluição** - prevenir é ainda o melhor remédio. Disponível em: <[www.globo.com/autoesporte](http://www.globo.com/autoesporte)>. Acesso em: 17/07/2007
- <sup>121</sup> GUINET, M.; MAGNOUX, P. Organic chemistry of coke formation. **Applied Catalysis A: General**, New York, v. 212, l. 1-2, p. 83-96, Apr. 2001.
- <sup>122</sup> IGLESIAS-JUEZ, A. *et al.* Influence of the nature of the Ce-promoter on the behavior of Pd and Pd-Cr TWC systems. **Applied Catalysis A: General**, New York, v. 259, l. 2, p. 207-220, Mar. 2004.
- <sup>123</sup> JENS, Franz *et al.* Deactivation of TWC as a function of oil ash accumulation – a parameter study. **Society of Automotive Engineers (SAE)**, Germany, SP-1444 (General Emissions), p. 43-52, [ ] 2005.
- <sup>124</sup> JOSEPH Jr., Henry. **Gol Total Flex**. Volkswagen do Brasil, Engenharia de Powertrain. Disponível em: <[www.dimap.ufrn.br/~jair/dstr/Gol.pps](http://www.dimap.ufrn.br/~jair/dstr/Gol.pps)>. Acesso em: 04 set. 2007.
- <sup>125</sup> KAWI, S.; LAI, M. W. Supercritical fluid extraction of surfactant from Si-MCM-41. **AIChE Journal**, n. 48, n. 7, p. 1572-1580, July 2002.
- <sup>126</sup> LACHMAN, Irwin M.; WILLIAMS, Jimmie L. Extruded monolithic catalyst supports. **Catalysis Today**, New York, 14, v. 2, n. 2, p. 317–329, May 1992.
- <sup>127</sup> LASTRES, Luiz F. M. **Óleos lubrificantes**. Centro de Pesquisas da Petrobras. Disponível em: <[www.cdtm.com.br/artigostecnicos\\_v.asp?Contador=33](http://www.cdtm.com.br/artigostecnicos_v.asp?Contador=33)>. Acesso em: 12 jul 2006.
- <sup>128</sup> LI, C. L. *et al.* Coke deactivation of Pd/H-mordenite catalysts used for C5/C6 hydroisomerization. **Applied Catalysis: General**, New York, v. 199, n. 2, p. 211-220, June 2000.

---

<sup>129</sup> LUBISCO, Nídia M. L.; VIEIRA, Sônia C. **Manual de estilo acadêmico: monografias, dissertações e teses.** 2. ed. Salvador: EDUFBA, 2003. 145p.

<sup>130</sup> LUBRINORTE. **Aditivos.** Disponível em: <[www.ronet.com.br/lcfdores/adit01.html](http://www.ronet.com.br/lcfdores/adit01.html)>. Acesso em: 19 jul. 2007.

<sup>131</sup> MADRAS, G.; ERKEY, C.; AKGERMAN, A. Supercritical fluid regeneration of activated carbon loaded with heavy molecular weight organics. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 32, n. 6, p. 1163-1168, [ ] 2003.

<sup>132</sup> MANN, R. Catalyst deactivation by coke deposition: Approaches based on interactions of coke laydown with pore structure. **Catalysis Today**, New York, v. 37, n. 3, p. 331-349, Aug 1997.

<sup>133</sup> MANNILA, P. *et al.* Stationary kinetics of essential reactions on automobile exhaust Pt-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, New York, v. 7, l. 3-4, p. 179-198, Jan.1996.

<sup>134</sup> MANUEL, I. *et al.* A new approach in the kinetic modeling of three-way catalytic reactions. **Topics in Catalysis**, Berlin, v. 30-31, l. 1, p. 311-317, July 2004.

<sup>135</sup> MARTÍNEZ-HERNÁNDEZ, A.; GÓMEZ, S.; FUENTES, G. A. **Origen de las emisiones de NOx en fuentes fijas e móviles.** In: Eduardo Lombardo (Ed.) Reducción de la contaminación atmosférica provocada por los óxidos de nitrógeno. Madrid: Ediciones CYTED, 2003, Proyecto V. 7, capítulo 1, p. 1-12.

<sup>136</sup> MARTINS, Keyll C. R. **Estudo da aplicação de conversores catalíticos platina/paládio no processo de controle das emissões gasosas automotivas.** 2003. 91 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Carlos/São Paulo, São Carlos.

<sup>137</sup> MATSUMOTO, Shin'ichi. Recent advances in automobile exhaust catalysts. **Catalysis Today**, New York, v. 90, l. 3-4, p.183-190, July 2004.

<sup>138</sup> MENDES, Vannildo. O Estado de São Paulo, Quarta-feira, 12 jul. 2006. **Em 20 anos, veículos deixam de emitir 94% de gases na atmosfera.** Disponível em: <[www.estado.com.br/editorias/2006/07/12/ger-1.93.7.20060712.7.1.xml](http://www.estado.com.br/editorias/2006/07/12/ger-1.93.7.20060712.7.1.xml)>. Acesso em: 12 jul. 2007.

<sup>139</sup> MÖLLER, R. *et al.* Analysis of a kinetic model describing the dynamic operation of a three-way catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, New York, v. 70, l. 1-4, p. 269-275, Jan. 2007.

<sup>140</sup> MORCELLI, Cláudia P. R. **Elementos do grupo da platina (Pt, Pd e Rh) emitidos por conversores catalíticos de um estudo realizado em solos localizados às margens da Rodovia dos Bandeirantes no estado de São Paulo.** 2004. 162 f. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo.

- 
- <sup>141</sup> MOULIJN, Jacob A.; DIEPEN, A. E van; KAPTEIJN, Freek. Catalyst deactivation: is it predictably? What to do? **Applied Catalysis: General**, New York, v. 212, n. 1-2, p. 3-16, Apr. 2001.
- <sup>142</sup> OPAS (Organização Pan-Americana da Saúde). **Segurança química e toxicologia**. Disponível em: <[www.opas.org.br/ambiente/temas](http://www.opas.org.br/ambiente/temas)>. Acesso em: 16 jul. 2007.
- <sup>143</sup> PINTO, G. M. F.; PINTO, J. F.; JARDIM, I. C. S. F. **Extração com FSC**. Disponível em: <[www.chemkeys.com/bra/md/mds\\_11/ecfs\\_6/extras/ex\\_flu\\_sup-vf.pdf](http://www.chemkeys.com/bra/md/mds_11/ecfs_6/extras/ex_flu_sup-vf.pdf)>. Acesso em: 14 ago. 2006.
- <sup>144</sup> QUERINI, C. A.; FUNG, S. C. Coke characterization by temperature programmed techniques. **Catalysis Today**, New York, v. 37, n. 3, p. 277-283, Aug. 1997.
- <sup>145</sup> ROSSINI, Stefano. The impact of catalytic materials on fuel reformulation. **Catalysis Today**, New York, v. 77, n. 4, p. 467-484, Jan. 2003.
- <sup>146</sup> ROMERO, T. **Corações poluídos**. Disponível em: <[www.agencia.fapesp.br/boletim\\_dentro.php?id=2466](http://www.agencia.fapesp.br/boletim_dentro.php?id=2466)>. Acesso em: 16 set. 2004.
- <sup>147</sup> SÃO PAULO (Estado). Resolução SMA nº 31, de 28 de dezembro de 2000. **Plano de Controle da Poluição por Veículos em Uso (PCPV)**. Disponível em: <[www.ambiente.sp.gov.br](http://www.ambiente.sp.gov.br)>. Acesso em: 10 abr. 2006.
- <sup>148</sup> SATTERFIELD, Charles N. **Heterogeneous catalysis**. New York: McGraw-Hill Book Company, 1980.
- <sup>149</sup> SHI-YAO, Li; BEI-LU, Li. Kinetic characteristics of catalytic reactions of CO, HC and NO<sub>x</sub> on different three-way catalysts. **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**, Budapeste, V. 56, n. 2, p. 283-289, Nov. 1995.
- <sup>150</sup> SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Supercritical Fluid Chromatography and Extraction**. In: \_\_\_\_\_. Principles of Instrumental Analysis. 5th. ed. Philadelphia: Saunders College Publishing, 1998, Cap. 9, p. 768- 777.
- <sup>151</sup> SOBRINHO E SILVA, Marcus X.; APPEL, Lucia G.; FRAGA, Marco A. Catalisadores suportados em CeZrO<sub>2</sub> para veículos movidos a gás natural. In: 13º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE; 3º CONGRESSO DE CATÁLISE DO MERCOSUL, Foz do Iguaçu/PR, 2005. **Anais do CBCat**. Rio de Janeiro: SBCat, 2005. p. 1800 -1801.
- <sup>152</sup> TAN, Chung-Sung; LIOU, Din-Chung. Supercritical regeneration of activated loaded with benzene and toluene. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 28, n. 8, p. 1222-1226, Aug. 1989.
- <sup>153</sup> TWIGG, Martyn V. *et al.* **The effect of phosphorus and boron lubricant oil additives on catalyst durability**. Gaydon, UK: Global Emissions Management, V. 2, l. 7, 2005, p. 6.

---

<sup>154</sup> TWIGG, Martyn V. Roles of catalytic oxidation in control of vehicle exhaust emissions. **Applied Catalysis B: Environmental**, New York, v. 117, l. 4, p. 407-418, Oct. 2006.

<sup>155</sup> WANG, Chunjie *et al.* Effect of ethanol gasoline and unleaded gasoline on exhaust emissions from electronic fuel injection vehicles with three-way catalytic converter. **Kexue Chubanshe**, Beijin, v.24, n. 4, p. 113-116, [ ]2004.

<sup>156</sup> WHO (World Health Organization). **The Urban Environmental**. Disponível em: <[www.who.int/heli/risks/urban](http://www.who.int/heli/risks/urban)>. Acesso em: 10 abr. 2006.

## APÊNDICES

APÊNDICE A - Conversões (%) de NO a N<sub>2</sub> pelas frações centrais das seções E, M e S do monólito A dos catalisadores C<sub>0</sub>, C<sub>75</sub> e C<sub>115</sub> em diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	C <sub>0</sub>			C <sub>75</sub>			C <sub>115</sub>		
	E	M	S	E	M	S	E	M	S
250	36,65	28,99	10,34	14,94	0	0	0	30,39	0
300	39,46	34,35	11,75	28,60	0	8,17	7,02	31,28	8,81
350	41,63	38,56	11,75	37,41	28,86	14,30	29,75	32,94	38,56
400	45,84	38,69	17,11	38,31	48,65	27,07	45,33	38,56	46,73
450	57,97	45,71	37,23	28,35	53,12	28,35	27,84	48,27	42,65
500	39,84	34,22	36,90	26,43	44,44	25,66	27,45	45,84	36,77
550	35,75	35,62	23,24	21,20	40,22	18,39	23,37	37,16	34,48

APÊNDICE B - Conversões (%) de CO a CO<sub>2</sub> pelas frações centrais das seções E, M e S do monólito A dos catalisadores C<sub>0</sub>, C<sub>75</sub> e C<sub>115</sub> em diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	C <sub>0</sub>			C <sub>75</sub>			C <sub>115</sub>		
	E	M	S	E	M	S	E	M	S
250	89,72	100	100	9,85	16,81	55,68	16,39	11,89	14,75
300	100	100	100	86,26	64,91	94,87	33,87	54,11	63,34
350	100	100	100	100	100	100	55,01	100	90,86
400	100	100	100	100	100	100	62,80	100	95,65
450	100	100	100	100	100	100	68,13	100	98,19
500	100	100	100	100	100	100	78,12	100	100
550	100	100	100	100	100	100	82,36	100	100

APÊNDICE C - Conversões (%) de NO a N<sub>2</sub> e de CO a CO<sub>2</sub> das frações periféricas das seções E, M e S de C<sub>0</sub>, C<sub>75</sub> e C<sub>115</sub>, a 723K (450°C).

Catalisador	Conversões de NO a N <sub>2</sub>			Conversões de CO a CO <sub>2</sub>		
	E	M	S	E	M	S
C <sub>0</sub>	19,03	21,07	13,41	67,83	71,64	69,22
C <sub>75</sub>	49,54	22,98	14,56	80,40	100	100
C <sub>115</sub>	2,04	4,47	4,98	100	100	100

APÊNDICE D - Teores dos venenos nas frações centrais de C<sub>0</sub>, C<sub>75</sub> e C<sub>115</sub>, obtidos por FRX.

Elementos\%	C <sub>0</sub>			C <sub>75</sub>			C <sub>115</sub>		
	E	M	S	E	M	S	E	M	S
P	—	—	—	1,61	0,35	0,22	3,99	1,73	0,91
S	—	—	—	0,82	0,46	1,70	0,07	0,04	0,04
Ca	0,11	0,11	0,12	1,06	0,35	0,24	0,61	0,33	0,29
Fe	1,69	1,81	1,79	2,08	1,74	1,60	3,65	2,01	2,13
Ni	1,57	1,42	1,52	1,32	1,27	1,51	5,42	5,40	5,47
Zn	0,02	—	—	0,53	0,14	0,10	0,47	0,13	0,12
Cu	0,01	0,02	0,01	0,05	0,01	0,01	0,12	0,04	0,04
Ti	0,84	0,87	0,90	1,10	1,08	0,90	0,76	0,83	0,92

APÊNDICE E - Teores dos venenos nas frações nas frações periféricas de C<sub>0</sub>, C<sub>75</sub> e C<sub>115</sub>, obtidos por FRX.

Elementos\%	C <sub>0</sub>			C <sub>75</sub>			C <sub>115</sub>		
	E	M	S	E	M	S	E	M	S
P	—	—	—	1,22	0,27	0,15	4,15	0,71	1,52
S	—	—	—	1,32	1,35	2,76	0,83	0,70	0,67
Ca	0,14	0,11	0,12	0,73	0,26	0,26	0,45	0,33	0,43
Fe	1,92	1,88	1,75	2,00	1,75	1,93	2,49	2,23	2,61
Ni	1,61	1,59	1,41	1,21	1,41	1,77	6,38	6,07	6,44
Zn	0,01	0,01	—	0,33	0,11	0,13	0,51	0,16	0,21
Cu	0,01	0,01	—	0,04	0,02	0,02	0,10	0,03	0,05
Ti	0,79	0,88	0,90	0,98	0,90	0,81	0,80	0,84	0,84

APÊNDICE F -: Conversões (%), a 450°C, de NO para N<sub>2</sub>, e de CO a CO<sub>2</sub>, das frações extraídas de C<sub>115B</sub> com lixiviação assistida por ultra-som (LUS) em diferentes meios

Etapas de extração	Meios de lixiviação	Conversão (%)		
		NO a N <sub>2</sub>	CO a CO <sub>2</sub>	
C <sub>0</sub>	-	57,97	100,00	
C <sub>115B</sub>	-	8,04	98,48	
Ensaio	1	água	3,70	100,00
	2	metanol	9,32	99,05
	3	etanol	11,75	98,23
	4	diclorometano	30,90	96,72
	5	ácido acético	20,18	99,75
	6	ácido oxálico	28,60	95,21
	7	ácido clorídrico	60,27	100,00

## ANEXOS

### ANEXO A - Tipos e propriedades de aditivos dos óleos lubrificantes produzidos pela Petrobras

<b>Aditivo</b>	<b>Natureza química</b>	<b>Função</b>
Abaixador do ponto de fluidez	Metacrilatos	Aumento das propriedades de fluidez a baixas temperaturas
Anticorrosivo	Sulfonatos de Ca, Na ou Ba; aminas orgânicas	Prevenção contra a corrosão
Antidesgaste em extrema-pressão	Compostos orgânicos de S e P Clorados e ditiofosfato de Zn	Prevenção contra o desgaste dos cames, ressaltos e excêntricos
Anti-espumante	Compostos de silicone e metacrilatos	Prevenção contra a formação de espuma em condições de agitação severa
Anti-oxidante	Ditiofosfato de Zn, compostos fenólicos, olefinas e salicilatos metálicos	Prevenção contra oxidação e espessamento do lubrificante
Detergente básico	Sulfonatos, fenatos e salicilatos de Ca, Ba ou Mg	Neutralização de ácidos e prevenção na formação de gomas ou lacas
Dispersante sem cinzas	Éster poli-isobutenil succínico ou succinimidas	Dispersão de fuligem e produtos da oxidação. Prevenção contra depósitos
Melhorador da viscosidade	Polímeros (poliestireno) e copolímeros derivados do etileno/propileno	Redução da perda de viscosidade com o aumento da temperatura

Fonte: Petrobras, <[www.ronet.com.br/lcfdores/adit01.html](http://www.ronet.com.br/lcfdores/adit01.html)>

### ANEXO B - Características mais comuns dos componentes de um catalisador automotivo

<b>Componente</b>	<b>Composição</b>	<b>Características</b>
Cápsula metálica	Aço	
Monólito cerâmico	cordierita ( $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ )	$S_{\text{BET}} = 0,3 - 0,5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
Recobrimento ( <i>washcoat</i> )	alumina ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ )	20% da massa do TWC Espessura: 20-60 $\mu\text{m}$ Área superficial: 100 - 200 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
Estabilizadores	$\text{La}_2\text{O}_3$ , BaO, ZrO e $\text{SiO}_2$	1 - 3%
Componentes ativos	Rh, Pt e Pd	1 - 2%
Armazenadores de $\text{O}_2$	$\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ e $\text{CeO}_2$	30% da massa do <i>washcoat</i>



## ANEXO C – Frota automotiva, uma questão ambiental<sup>1</sup>

O Brasil, como todo país em desenvolvimento, apresenta um crescimento explosivo de suas regiões metropolitanas. O Estado de São Paulo enfrenta uma situação particularmente preocupante por deter cerca de 40% da frota automotiva do país. Segundo dados da PRODESP, a frota motorizada no Estado de São Paulo, em dezembro de 2004, é de aproximadamente 15,1 milhões de veículos. A frota da Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) representa cerca de 7,8 milhões de veículos. A frota de veículos do ciclo Diesel (caminhões, ônibus, microônibus, caminhonetes e vans), no Estado de São Paulo, é composta por 1.057 mil veículos e na RMSP por 452,6 mil veículos.

Nas áreas metropolitanas, o problema da poluição do ar tem-se constituído numa das mais graves ameaças à qualidade de vida de seus habitantes. As emissões causadas por veículos carregam diversas substâncias tóxicas que, em contato com o sistema respiratório, podem produzir vários efeitos negativos sobre a saúde. Essa emissão é composta de gases como: monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrogênio (NOx), hidrocarbonetos (HC), óxidos de enxofre (SOx), material particulado (MP), etc.

A fuligem (partículas sólidas e líquidas), sob a denominação geral de material particulado (MP), devido ao seu pequeno tamanho, mantém-se suspensa na atmosfera e pode penetrar nas defesas do organismo, atingir os alvéolos pulmonares e ocasionar:

- mal estar;
- irritação dos olhos, garganta, pele etc.;
- dor de cabeça, enjôo;
- bronquite;
- asma;
- câncer de pulmão.

O monóxido de carbono (CO) é uma substância inodora, insípida e incolor - atua no sangue reduzindo sua oxigenação.

Os óxidos de nitrogênio (NOx) são uma combinação de nitrogênio e oxigênio que se formam em razão da alta temperatura na câmara de combustão - participa na formação de dióxido de nitrogênio e na formação do "smog" fotoquímico.

---

<sup>1</sup> EMISSÕES AUTOMOTIVAS, [www.cetesb.sp.gov.br/Ar/emissoes/introducao2.asp](http://www.cetesb.sp.gov.br/Ar/emissoes/introducao2.asp), acesso em: 12 nov. 2007

Os hidrocarbonetos (HC) são combustíveis não queimados ou parcialmente queimados que é expelido pelo motor - alguns tipos de hidrocarbonetos reagem na atmosfera promovendo a formação do "smog" fotoquímico.

Outro fator a ser considerado é que essas emissões causam grande incômodo aos pedestres próximos às vias de tráfego. No caso da fuligem (fumaça preta), a coloração intensa e o profundo mau cheiro desta emissão causam de imediato uma atitude de repulsa e pode ainda ocasionar diminuição da segurança e aumento de acidentes de trânsito pela redução da visibilidade. grupo de poluentes que servem como indicadores de qualidade do ar, adotados universalmente e que foram escolhidos em razão da frequência de ocorrência e os efeitos adversos, são:

- Material particulado (MP)
- Dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>)
- Monóxido de carbono (CO)
- Oxidantes fotoquímicos, como o Ozônio (O<sub>3</sub>)
- Hidrocarbonetos (HC)
- Óxidos de nitrogênio

#### ANEXO D - Política e normas da proteção ambiental.

A Agenda 21 é considerada como o principal produto da Conferência da ONU para o Meio Ambiente e Desenvolvimento, *United Nations Conference on Environment and Development (UNCED)*, ou ECO 92, realizada no Rio de Janeiro, em junho/1992. Foi um amplo acordo diplomático entre 180 países signatários, para que, ainda no Século XX, garantissem a sustentabilidade das atividades humanas e, principalmente, a melhoria da qualidade de vida das atuais e futuras gerações <sup>2</sup>.

Em complementação às iniciativas da ECO 92, a Terceira Conferência das Nações Unidas sobre Mudanças Climáticas, realizada em Kyoto/Japão, em 1997, assinado por representantes de mais de 160 países, teve como objetivo reduzir a concentração dos gases causadores do efeito estufa na atmosfera. Os países industrializados se comprometeram a reduzir as emissões em 5,2% em relação aos níveis de 1990, entre 2008 e 2012. Os países em desenvolvimento devem diminuir as emissões com fontes limpas de energia e sumidouro de CO<sub>2</sub> através das

---

<sup>2</sup> AMBIENTE, [www.ambiente.sp.gov.br/agenda21](http://www.ambiente.sp.gov.br/agenda21), [www.mma.gov.br](http://www.mma.gov.br), acesso em: 12 abr. 2006.

florestas. A base de cálculo relaciona a quantidade de CO<sub>2</sub> a ser removida com a quantidade de gases estufa não lançada para a atmosfera, equivalendo cada crédito de carbono a uma ton. de CO<sub>2</sub><sup>3</sup>.

A proteção ambiental consta da Constituição Federal Brasileira, de 05/10/1988, ao tratar do tema Meio Ambiente no Capítulo VI do Título VIII. Contudo, a Lei nº. 6938, de 31/08/1981, anteriormente, estabelecia a Política Nacional do Meio Ambiente e criava o Conama (Conselho Nacional do Meio Ambiente), objetivando *a preservação, melhoria e recuperação da qualidade ambiental propícia à vida, visando assegurar, no País, condições ao desenvolvimento sócio-econômico, aos interesses da segurança nacional e à proteção da dignidade da vida humana.*

Para cumprir a Lei nº. 6938/1981, alguns conceitos são estabelecidos<sup>4</sup>:

I - **Meio ambiente** é o conjunto de condições, leis, influências e interações de ordens físicas, químicas e biológicas que permitem, abrigam e regem a vida em todas as suas formas.

II - **Degradação da qualidade ambiental** é a alteração adversa das características do meio ambiente.

III - **Poluição** é a degradação da qualidade ambiental resultante de atividades que direta, ou indiretamente: (a) prejudiquem a saúde, a segurança e o bem-estar da população; (b) criem condições adversas às atividades sociais e econômicas; (c) afetem desfavoravelmente a biota; (d) afetem as condições estéticas ou sanitárias do meio ambiente; (e) lancem matérias ou energia em desacordo com os padrões ambientais estabelecidos.

IV - **Poluidor** é a pessoa física ou jurídica, de direito público ou privado, responsável direta ou indiretamente, por atividade causadora de degradação ambiental.

V - **Recursos ambientais** são formados pela atmosfera, águas interiores, superficiais e subterrâneas, estuários, mar territorial, solo, subsolo e elementos da biosfera.

O Pronar (Programa Nacional de Controle da Qualidade do Ar), criado pela Resolução Conama nº. 005/1989, define padrões de qualidade do ar como *as concentrações de poluentes atmosféricos que, ultrapassadas, poderão afetar a saúde, a segurança e o bem-estar da população, bem como ocasionar danos à flora e à fauna, aos materiais e ao meio ambiente geral.*

A Resolução Conama nº. 003/1990 (DOU 22/08/1990) dispõe sobre padrões de qualidade do ar e conceitua **poluente atmosférico** como qualquer forma de matéria ou energia com intensidade e em quantidade, concentração, tempo ou

<sup>3</sup> CARBONO, [www.ambientebrasil.com.br](http://www.ambientebrasil.com.br), [www.carbonobrasil.com/faq.htm](http://www.carbonobrasil.com/faq.htm), acesso em: 17 jul. 2007.

<sup>4</sup> CONAMA, [www.mma.gov.br/pot/conama](http://www.mma.gov.br/pot/conama), [www.mma.gov.br/port/Conama](http://www.mma.gov.br/port/Conama), acesso em: 17 jun. 2003, 12 abr. e 07 jul. 2006.

características em desacordo com os níveis estabelecidos, e que tornem ou possam tornar o ar: I – impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde; II - inconveniente ao bem-estar público; III - danoso aos materiais, à fauna e flora; IV - prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade.

No Quadro 1, os padrões **qualidade do ar** definidos pelo Conama, como I – **Padrões primários**: *concentrações de poluentes que, ultrapassadas, poderão afetar a saúde da população*; II – **Padrões secundários**: *concentrações de poluentes abaixo das quais se prevê o mínimo efeito adverso sobre o bem-estar da população e ao meio ambiente em geral*.

Quadro 1. Padrões de qualidade do ar para poluentes atmosféricos

Padrão		Concentração média do poluente						
		SO <sub>2</sub>	CO	O <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	Partículas em suspensão	Partículas inaláveis	Fumaça
Primário	1	80/ano	10000/8h	160/1h	100/ano	80/ano	50/ano	60/ano
	2	365/24h	40000/1h		320/1h	240/24h	150/24h	150/24h
Secundário	1	40/ano	10000/8h	160/1h	100/ano	60/ano	50/ano	40/ano
	2	100/24h	40000/1h		190/1h	150/24h	150/24h	100/24h

Fonte: Conama, Resolução nº. 003, 1990

Para a prevenção grave e iminente risco à saúde da população (Plano de Emergência) a Resolução Conama nº. 003/1990 estabelece os níveis para **Episódios Críticos de Poluição do Ar** (Quadro 2):

Quadro 2. Padrões médios de poluentes no ar em episódios críticos

Nível	Concentração média do poluente ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de ar), a 25°C e 1,0132bar						
	SO <sub>2</sub> (/24h)	CO (/8h)	O <sub>3</sub> (/8h)	NO <sub>2</sub> (/8h)	Partículas em suspensão (/24h)	Partículas inaláveis (/24h)	Fumaça (/24h)
Atenção	800	17000	400	1130	375/24h	250/24h	250/24h
Alerta	1600	34000	800	2260	625/24h	420/24h	420/24h
Emergência	2100	46000	1000	3000	875/24h	500/24h	500/24h

Fonte: Conama, Resolução nº. 003, 1990

As sanções para as infrações contra o meio ambiente estão dispostas nos Artigos 11 a 59 do Decreto 3.179, de 21/09/1999, que regulamentou a Lei 9.605/98, de 12/02/1998, conhecida como **Lei de Crimes Ambientais**. Pelo Art. 41 do Decreto, pode ser punido quem causar poluição de qualquer natureza, em níveis tais que resultem ou possam resultar em danos à saúde humana, ou que provoquem a mortandade de animais ou a destruição significativa da flora. Ainda, no Art. 46 pode ser penalizado quem conduzir, permitir ou autorizar a condução de veículo automotor em desacordo com os limites e exigências ambientais previstas em lei.

Algumas das resoluções do Conama dispõem sobre as emissões automotivas: a) nº. 003/1989 (DOU 25/08/1989): emissões de aldeídos nos escapamentos de veículos automotores; b) nº. 004/1989 (DOU 25/08/1989): níveis de emissão de HC de veículos a álcool; c) nº. 010/1989 (DOU 18/12/1989): mecanismos de controle da emissão de gases do escapamento dos veículos com motor ciclo Otto.

Embora a adoção do catalisador automotivo, nos modelos à gasolina, tenha iniciada em 1992, a implantação obrigatória para todos os veículos "zero quilômetro", começou pelo Decreto nº. 3.179, de 21/09/1999.

Criado pela Resolução Conama 018/1986 (DOU 17/06/1986), o Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores (Proconve), conseguiu a redução média de 90% na emissão de poluentes em 1998. Esse sucesso foi creditado também ao desenvolvimento de novos motores para utilizar combustíveis "limpos", com adição de etanol à gasolina. Sendo o Brasil o primeiro país a utilizar essa mistura, reduzindo de imediato a emissão de CO na ordem de 50%, conseguiu atingir o mesmo nível tecnológico dos EUA, Europa e Japão, no controle da poluição veicular, porém em metade do prazo. Existe a previsão de que até 2011 seja definido outro cronograma para uma nova fase no controle da poluição veicular.

O Proconve previa os programas de inspeção ambiental e manutenção de veículos em uso, regulamentados em 1993 pela Resolução Conama nº. 07/1993, e pelas Resoluções Conama nº. 18/1995, 251, 252 e 256/1999.

A Inspeção Técnica Veicular (ITV), prevista no Art. 104 do Código Nacional de Trânsito (CNT), aprovado pela Lei Federal 9503/1997, destina-se verificar os componentes do veículo para avaliar a eficiência e o estado de conservação dos diversos sistemas, entre os quais, os de emissão de gases poluentes e de ruído (DENATRAN, 2007). Embora a inspeção veicular esteja

prevista há 10 anos pelo CNT, as cidades brasileiras de grande porte ainda não cumpriram essa exigência, com exceção do Rio de Janeiro. A partir de 2008, São Paulo começará essa inspeção obrigatória e proibirá a circulação dos veículos poluidores e com problemas mecânicos.

Estudos realizados pelo Laboratório Interdisciplinar de Meio Ambiente (Lima), da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), a partir de resultados do Proconve, constataram que a emissão de CO foi reduzida em 99%, nos últimos 20 anos. A emissão média dos demais gases veiculares foi reduzida em 94%, em termos de HC (95%), NO (94%) e aldeídos (92%), mesmo com aumento da frota de 10 para 25 milhões de veículos. Por exemplo, em 1986, um veículo nacional emitia, em média, 54g de CO por quilômetro rodado; em 2006, essa taxa caiu para 0,3g/km.

A melhora na qualidade do ar das metrópoles brasileiras, atribuída à redução drástica da poluição dos automóveis, repercutiu imediatamente nas estatísticas médicas e produziu uma economia estimada em US\$ 1,3 bilhão, nos 10 anos, diminuindo o número de internações e tratamentos, de acordo com o Ministério do Meio Ambiente (MMA). A Faculdade de Medicina da Universidade de São Paulo (USP) estima que foram evitadas na região metropolitana de São Paulo, entre 1996 e 2005, em torno de 15 mil mortes por doenças cardíacas e pulmonares.

A substituição do carburador pela injeção eletrônica e a adoção obrigatória do catalisador nos veículos novos, são consideradas como as principais medidas da melhoria da qualidade do ar e, conseqüentemente, na qualidade de vida. O sistema de inspeção veicular, que obriga revisão anual dos veículos, aguarda regulamentação no Congresso Nacional desde 2001. Sua implantação diminuiria os atuais índices de emissão de alguns poluentes em cerca de 40% (MENDES, 2007).

Se novos padrões tecnológicos não forem desenvolvidos até 2020, a emissão de gases atingirá os níveis de 20 anos passados e voltará a crescer em decorrência do aumento da frota porque os automóveis brasileiros consomem muito combustíveis, são considerados anti-econômicos, e a frota de motos (sem catalisadores) está crescendo desordenadamente. Além disso, atualmente, 20% dos carros (cerca de 5 milhões) têm mais de 15 anos de uso, estão em situação precária e, portanto, são considerados responsáveis por 70% dos gases poluentes lançados no ar.

ANEXO E - Fluido supercrítico de CO<sub>2</sub> (FSC)

O fluido supercrítico (FSC) de CO<sub>2</sub> para extração de fases inativas sobre a superfície das frações de C<sub>115</sub> foi utilizado no presente trabalho. Acima das condições críticas, propriedades como densidade e viscosidade são intermediárias entre os gases e líquidos. O fluido adquire poder de solvatação e densidade similar aos líquidos e, simultaneamente, compressibilidade semelhante aos gases. Essa condição favorece a alta permeação do fluido na amostra e possibilita extração mais completa (Quadro 3)<sup>5</sup>.

Quadro 3. Parâmetros críticos (T<sub>c</sub>, P<sub>c</sub> e d<sub>c</sub>) de alguns solventes

Solvente	T <sub>c</sub> (°C)	P <sub>c</sub> (MPa)	d (g.mL <sup>-1</sup> )
Xenônio	16,6	5,76	1,10
Trifluorometano	25,9	4,69	0,52
Clorotrifluorometano	29,0	3,87	0,58
<b>Dióxido de carbono</b>	<b>31,0</b>	<b>7,29</b>	<b>0,47</b>
Óxido nitroso	36,5	7,17	0,45
Hexafluoreto de enxofre	45,5	3,71	0,74
Clorodifluorometano	96,4	4,85	-----
Propano	96,8	4,24	0,22
Amônia	132,4	11,13	0,24
Triclorofluorometano	198,0	4,35	-----
Água	374,0	21,77	0,30

Fonte: [www.chemkeys.com/bra/md/mds](http://www.chemkeys.com/bra/md/mds)

A comparação entre as propriedades físicas do FSC, com as de líquidos e gases (Quadro X), mostra que FSC apresenta alta densidade, baixa viscosidade e difusibilidade superior à da fase líquida, o que favorece a atrativa taxa de transferência de massa do mesmo. A alta difusibilidade do FSC possibilita extrações rápidas. Outra característica do FSC é facilidade de ajuste dos valores de T e P que permite densidades variáveis e favorece a seletividade das extrações.

<sup>5</sup> PINTO, G. M. F.; PINTO, J. F.; JARDIM, I. C. S. F. **Extração com FSC**. Disponível em: <[www.chemkeys.com/bra/mds\\_11/ecfs\\_6/extras/ex\\_flu\\_sup-vf.pdf](http://www.chemkeys.com/bra/mds_11/ecfs_6/extras/ex_flu_sup-vf.pdf)>. Acesso em: 14 ago. 2006.

Uma das propriedades mais importantes do FSC, relacionada à alta densidade (0,2 a 0,5g.mL<sup>-1</sup>), é a capacidade de dissolver moléculas não-voláteis de alta massa molar. A densidade do CO<sub>2</sub> no ponto crítico é igual a 0,47g.mL<sup>-1</sup>, mas quando submetido a pressão de 4,1x10<sup>4</sup>kPa (400atm), alcança 0,96g.mL<sup>-1</sup>. Na condição supercrítica, o CO<sub>2</sub> dissolve n-alcenos com 5 a 30 átomos de carbono, di-n-alkilftalatos com grupos alquílicos contendo 4 a 16 carbonos, e vários HC policíclicos aromáticos de vários anéis.

Quadro 4. Comparação entre FSC e outros meios de extração

	Densidade (g.mL <sup>-1</sup> )	Viscosidade dinâmica (g.cm <sup>-1</sup> )	Coefficiente de difusão (cm <sup>2</sup> .s)
Gás (amb.)	0,0006 – 0,002	0,0001 – 0,003	0,1 – 0,4
FSC (T <sub>c</sub> , P <sub>c</sub> )	0,2 – 0,5	0,0001 – 0,0003	0,0007
Líquido (amb.)	0,6 – 1,6	0,002 – 0,03	0,000002 – 0,00002

Fonte: [www.chemkeys.com/bra/md/mds](http://www.chemkeys.com/bra/md/mds)

Entre os FSC, a maior utilização do CO<sub>2</sub>, deve-se a algumas propriedades: parâmetros críticos baixos, não toxicidade, não inflamabilidade, não reatividade, possibilidade de aquisição com alto grau de pureza, grande disponibilidade, baixo custo e facilidade de separação do analito gasoso na temperatura ambiente.

Apesar da grande utilidade do CO<sub>2</sub> como FSC, constata-se uma limitação do seu emprego para extração de moléculas polares. Esta desvantagem é contornada, em geral, pela adição de solventes modificadores, também denominados co-solventes ou *entrainers*. A função dos modificadores é facilitar a solubilidade e a dessorção do analito do sítio ativo da matriz. A incorporação do modificador altera muito o poder de solvatação do FSC, modifica o efeito na transferência de massa, especialmente, se o modificador interagir com o soluto. Os co-solventes devem ser adicionados em baixa concentração (mais usadas: máximo de 10% v/v). Os modificadores são os solventes orgânicos: acetona, acetonitrila, clorofórmio, diclorometano e metanol, sendo este o mais utilizado<sup>6</sup>.

<sup>6</sup> SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Supercritical Fluid Chromatography and Extraction**. In: \_\_\_\_\_. Principles of Instrumental Analysis. 5th. ed. Philadelphia: Saunders College Publishing, 1998, Cap. 9, p. 768- 777.



## ANEXO F - Lixiviação assistida por ultra-som (LUS)

Sonicação é o procedimento que utiliza a energia das ondas sonoras, mais comumente o ultra-som, aplicado sobre determinados sistemas químicos. A **sonoquímica** é um ramo da química que estuda a influência das ondas ultrasonoras sobre os sistemas químicos<sup>7</sup>.

O som é caracterizado por vibrações (variação de pressão) no ar. O ser humano normal médio consegue distinguir, ou ouvir, sons na faixa de frequência que se estende de 20 Hz a 20.000 Hz aproximadamente. Acima deste intervalo, os sinais são conhecidos como *ultra-sons* e abaixo dele, *infra-sons*. Portanto, ultra-som é um som com frequência superior àquela que o ouvido do ser humano pode perceber, aproximadamente 20.000 Hz.

A incidência do ultra-som pode resultar em na aceleração de alguns processos químicos, bem como a geração de produtos, como por exemplo - nitritos, nitratos, e peróxido de hidrogênio. Nos laboratórios, a sonicação é geralmente aplicada através de um sonicador - um recipiente de água pelo qual se transmitem as ondas sonoras. Dependendo da potência deste, altas temperaturas podem ser alcançadas.

A sonicação auxilia no processo de agitação das partículas contidas neste recipiente, pode ser usada para acelerar a dissolução de determinadas substâncias em um solvente, provê a energia necessária para que uma reação química ocorra e, em aplicações biológicas, pode arrebentar ou desativar vários materiais orgânicos. Também é capaz de soltar facilmente partículas aderidas às paredes do recipiente como também em objetos de vidro, metais (sem solda), dentre outros, que são mergulhados no sonicador, ou seja, freqüentemente é utilizada para remover a sujeira dos materiais presentes nos laboratórios.

A irradiação ultra-sônica induz cavitação acústica no meio aquoso: quando uma onda ultra-sônica passa através de um líquido, a oscilação da onda de pressão pode causar o fenômeno da cavitação, que envolve a formação, crescimento, oscilação e implosões de inúmeras bolhas pequenas de gás chamadas de bolhas de cavitação. Como resultado da implosão das bolhas de cavitação, o centro da bolha

---

<sup>7</sup> WIKIPEDIA **Ultra-som e sonicação**. Disponível em: <<http://pt.wikipedia.org/wiki/Ultra-som>> e <<http://pt.wikipedia.org/wiki/Sonicação>>. Acesso em 19 nov. 2007.

em colapso atinge grandes temperaturas e pressões, o que resulta na termólise do soluto e da formação do radical hidroxil e peróxido de hidrogênio. Quando ocorre o colapso de uma bolha de cavitação perto da superfície de uma amostra sólida, micro-jatos de solvente se propagam em velocidades maiores que  $100\text{ m s}^{-1}$ , causando erosão da superfície e ruptura da partícula, e com isso, a geração de partículas de tamanhos ainda menores. Como consequência do fenômeno da cavitação, quando uma suspensão é submetida à irradiação ultra-sônica, o analito presente no sólido pode ser perfeitamente extraído para o meio líquido.

Alguns procedimentos que se baseiam na extração do elemento por agente ácido ou oxidante vêm-se mostrando altamente satisfatórios. Tais procedimentos, chamados de lixiviação, envolvem a solubilização dos metais no solvente de lixiviação sem que haja a necessidade da destruição da matriz da amostra. O uso desta técnica associada ao ultra-som pode acelerar alguns passos da análise, além de melhorar a extração do analito da matriz considerada. Quando todo analito presente na fase sólida é extraído para a fase líquida, somente é necessário o sobrenadante para a leitura no equipamento de ICP-OES. A extração associada com a sonicação vem ganhando força como método de tratamento de amostra, mas alguns resultados controversos vêm sendo reportados com relação à eficiência da extração, fato que só pode ser explicado tendo como base a influência crítica de fatores como o aparelho utilizado para a sonicação, a necessidade de se pré-aquecer a amostra, a concentração do ácido utilizado e o tempo de exposição à radiação ultra-sônica<sup>8</sup>.

---

<sup>8</sup> MELIANDE, André L. S.; SILVEIRA, Carmen L. P. **Lixiviação ácida assistida por ultra-som para determinação de Fe, Ni e V em amostras de asfaltenos com ICP OES**. Disponível em: <[sphere.rdc.pucrio.br/relatorio\\_resumo2006/relatorio/CTC/Qui/Andr%E9%20Luiz%20Saraceno%20Meliande.pdf](http://sphere.rdc.pucrio.br/relatorio_resumo2006/relatorio/CTC/Qui/Andr%E9%20Luiz%20Saraceno%20Meliande.pdf)>. Acesso em: 19 nov. 2007.

## AUTORIZAÇÃO PARA REPRODUÇÃO

PIMENTEL, Hélio Oliveira. Utilização de extração com CO<sub>2</sub> supercrítico e de lixiviação assistida por ultra-som para a regeneração de catalisadores automotivos. 2007. 137f. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador.

Autorizo a reprodução total deste trabalho  
para fins de comutação bibliográfica.

Salvador, 14 de dezembro de 2007.

Hélio Oliveira Pimentel