

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Tese de Doutorado

Desenvolvimento de Alumina- γ Mesoporosa Dopada com
Céria e Zircônia pelo Processo Sol-Gel para Aplicações em
Catalisadores Automotivos

Autor: Marcello Rosa Dumont

Orientador: Prof. Wander L. Vasconcelos

Março de 2016

Marcello Rosa Dumont

Desenvolvimento de aluminas- γ mesoporosas dopada com céria e zircônia pelo processo sol-gel para aplicações em catalisadores automotivos

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Metalúrgica, Materiais e Minas.

Área de Concentração: Ciência e Engenharia de Materiais

Orientador: Prof. Wander L. Vasconcelos

Belo Horizonte
Universidade Federal de Minas Gerais
Escola de Engenharia

2016

D893d Dumont, Marcello Rosa.
Desenvolvimento de aluminas- γ mesoporosas dopada com céria e zircônia pelo processo sol-gel para aplicações em catalisadores automotivos [manuscrito] / Marcello Rosa Dumont . – 2016. xvii, 177 f., enc. : il.

Orientador: Wander Luiz Vasconcelos.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Anexos: f. 176-177.

Bibliografia: f. 154-173.

1. Materiais - Teses. 2. Ciência dos materiais - Teses. 3. Catalisadores - Teses. 4. Planejamento experimental - Teses.
I. Vasconcelos, Wander Luiz. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.

CDU: 620(043)

à minha família: Priscila e Pedro.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Wander Luiz Vasconcelos pela oportunidade, credibilidade, confiança, apoio e orientação.

Ao pesquisador Dr. Eduardo Nunes pelos diversos ensinamentos e suporte técnico.

Aos amigos do Laboratório de Materiais Cerâmicos da UFMG.

Aos amigos do Departamento de Engenharia de Materiais da Fiat Automóveis SA. Em especial aos amigos Dr. Hermano Nascimento e M.Sc. Ronaldo Ávila pelo incentivo constante e longa amizade.

Ao Centro de Microscopia da UFMG pela disponibilização de infraestrutura e análises de microscopia.

À Dra. Andreia Bicalho pelo suporte técnico nas análises de difratometria de raios X

À Fapemig, a CAPES e ao CNPq pelo suporte financeiro das pesquisas realizadas no LMC.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	IV
LISTA DE FIGURAS	VIII
LISTA DE NOTAÇÕES.....	XIII
RESUMO.....	XVI
ABSTRACT.....	XVII
CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2: OBJETIVOS	4
CAPÍTULO 3: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1. EMISSÃO E CONTROLE DE POLUENTES	5
3.2. CATALISADORES	8
3.2.1. <i>Preparação dos Catalisadores</i>	9
3.3. CATALISADORES AUTOMOTIVOS - <i>THREE-WAY CATALYST (TWC)</i>	11
3.3.1. <i>Princípios de operação dos atuais catalisadores TWC</i>	13
3.3.2. <i>Composição do washcoat</i>	16
3.4. O PROCESSO SOL-GEL.....	27
3.4.1. <i>Introdução</i>	27
3.4.2. <i>Sol-gel com alcóxidos de alumínio</i>	32
3.4.3. <i>Etapas de processo sol-gel</i>	39
3.5. MATERIAIS MESOPOROS	42
3.5.1. <i>Introdução</i>	42
3.5.2. <i>Aluminas mesoporosas</i>	49
3.5.3. <i>Aluminas Mesoporosas Ordenadas</i>	50
3.5.4. <i>Aluminas Hierarquicamente Ordenadas – Macro/Mesoporosas</i>	51
3.6. PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS	53
CAPÍTULO 4: METODOLOGIA	56
4.1. MATERIAIS.....	56
4.2. CATALISADOR COMERCIAL.....	56
4.3. PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS	57
4.3.1. <i>Amostra de Referência – Y0</i>	57
4.3.2. <i>Amostras para o planejamento de experimentos</i>	58
4.4. AMOSTRAS A PARTIR DOS DADOS OBTIDOS NO DOE	62

4.5.	OBTENÇÃO DOS MESOPOROS COM TEMPLATES.....	63
4.5.1.	<i>Síntese do modelo rígido de poliestireno</i>	64
4.5.2.	<i>Síntese dos materiais mesoporos</i>	64
4.6.	CARACTERIZAÇÃO	75
4.6.1.	<i>Adsorção e dessorção de nitrogênio</i>	75
4.6.2.	<i>Difração de raios X – DRX</i>	76
4.6.3.	<i>Fluorescência de raios X</i>	77
4.6.4.	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	77
4.6.5.	<i>Espectroscopia dispersiva de energia de raios X (EDS)</i>	78
4.6.6.	<i>Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)</i>	78
4.6.7.	<i>Análise térmica</i>	79
4.6.8.	<i>Espectroscopia de absorção na região do infravermelho médio por transformada de Fourie FTIR</i>	79
CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES.....		81
5.1.	CATALISADOR COMERCIAL.....	81
5.1.1.	<i>Adsorção e dessorção de nitrogênio</i>	81
5.1.2.	<i>Difração de raios X – DRX</i>	83
5.1.3.	<i>Fluorescência de raios X</i>	84
5.1.4.	<i>Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia dispersiva de energia de raios X</i>	85
5.1.5.	<i>Microscopia eletrônica de transmissão</i>	90
5.2.	PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTO	90
5.2.1.	<i>Adsorção e dessorção de nitrogênio</i>	90
5.2.2.	<i>Difração de raios X – DRX</i>	109
5.3.	AMOSTRAS OBTIDAS A PARTIR DOS DADOS DO DOE - B01 E B02.....	112
5.3.1.	<i>Adsorção e Dessorção de Nitrogênio</i>	113
5.3.2.	<i>Difração de raios X – DRX</i>	114
5.3.3.	<i>Fluorescência de raios X</i>	115
5.3.4.	<i>Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva de raios X</i>	116
5.3.5.	<i>Microscopia eletrônica de transmissão</i>	117
5.3.6.	<i>Análise térmica</i>	118
5.3.7.	<i>Espectroscopia de absorção na região do infravermelho médio por transformada de Fourier – FTIR</i>	119
5.4.	OBTENÇÃO DOS MESOPOROS COM TEMPLATES.....	121
5.4.1.	<i>Síntese das esferas de poliestireno – PS</i>	121
5.4.2.	<i>Adsorção e dessorção de nitrogênio</i>	123

5.4.3.	<i>Difração de raios X - DRX</i>	138
5.4.4.	<i>Microscopia eletrônica de transmissão</i>	139
CAPÍTULO 6:	CONCLUSÕES	151
CAPÍTULO 7:	DESCRIÇÃO DETALHADA DAS CONTRIBUIÇÕES ORIGINAIS PREVISTAS	153
7.1.	<i>DESIGN OF EXPERIMENTS</i>	153
7.2.	ESTRUTURA MACROPOROSA E MESOPOROSA	153
CAPÍTULO 8:	RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS	154
CAPÍTULO 9:	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	155
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	156
	PUBLICAÇÕES DO AUTOR RELACIONADAS COM O TRABALHO	174
	DADOS BIOGRÁFICOS DO AUTOR	175
	ANEXO I	176

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 3.1: ASSOCIAÇÃO DAS FONTES MAIS SIGNIFICANTES E DOS PRINCIPAIS POLUENTES ATMOSFÉRICOS NA EUROPA EM 1999. ADAPT. DE [23].	6
FIGURA 3.2: EFEITOS DA RAZÃO A/F NAS EMISSÕES E POTÊNCIA DE UM MOTOR A GASOLINA. ADAPT. DE [1].	8
FIGURA 3.3: ESQUEMA DE UM TÍPICO TWC. ADAPT. DE [6].	14
FIGURA 3.4: RESUMO DAS TRANSFORMAÇÕES NAS ALUMINAS DE TRANSIÇÃO MEDIANTE TRATAMENTO TÉRMICO. ADAPT. DE [37].	19
FIGURA 3.5: EFEITOS DO MÉTODO DE SÍNTESE E TEOR DE BAO NA ESTABILIDADE DA ÁREA SUPERFICIAL DA ALUMINA. SG = SOL-GEL, C = CO-PRECIPITAÇÃO. ADAPT. DE [1].	20
FIGURA 3.6: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ESTRUTURA CÚBICA DO CeO_2 . O Ce^{3+} É FORMADO APÓS A REMOÇÃO DO ÁTOMO DE OXIGÊNIO DO INTERIOR DA CÉRIA. ADAPT. DE [51,61].	22
FIGURA 3.7: EFEITOS DO TEOR DE CeO_2 NA ESTABILIDADE DA ÁREA SUPERFICIAL E NA CAPACIDADE DE ARMAZENAMENTO DE OXIGÊNIO EM SOLUÇÃO SÓLIDA DE $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$. ADAPT. DE [50].	24
FIGURA 3.8: EFEITOS DO TEOR DE CeO_2 NA OSC. ADAPT. DE [58].	25
FIGURA 3.9: EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE METAIS NOBRES NA TEMPERATURA DE LIGHT-OFF.	26
FIGURA 3.10: REAÇÃO DE CONDENSAÇÃO COM FORMAÇÃO DE UM DÍMERO. ADAPT. DE [48].	30
FIGURA 3.11 - FÓRMULA ESTRUTURAL DO TRI-SEC-BUTÓXIDO DE ALUMÍNIO.	33
FIGURA 3.12 - EXEMPLOS DE OLIGÔMEROS PARA AS COORDENAÇÕES: A) N = 4; B) N = 5; C) N = 6.	34
FIGURA 3.13: REPRESENTAÇÃO DA REAÇÃO DE HIDRÓLISE DO ALCÓXIDO.	35
FIGURA 3.14: REPRESENTAÇÃO DA REAÇÃO DE ALCOXOLAÇÃO DO ALCÓXIDO.	35
FIGURA 3.15: REPRESENTAÇÃO DA REAÇÃO DE OXOLAÇÃO DO ALCÓXIDO.	35
FIGURA 3.16: REPRESENTAÇÃO DA HIDRÓLISE DO TRI-SEC-BUTÓXIDO DE ALUMÍNIO ATRAVÉS DE SUBSTITUIÇÃO NUCLEOFÍLICA. ADAP. DE [48].	36
FIGURA 3.17: REPRESENTAÇÃO DA ALCOXOLAÇÃO DO TRI-SEC-BUTÓXIDO DE ALUMÍNIO ATRAVÉS DA SUBSTITUIÇÃO NUCLEOFÍLICA. ADAP. DE [48].	36
FIGURA 3.18: REPRESENTAÇÃO DA OXOLAÇÃO DO TRI-SEC-BUTÓXIDO DE ALUMÍNIO ATRAVÉS DA SUBSTITUIÇÃO NUCLEOFÍLICA. ADAP. DE [48].	37
FIGURA 3.19: PRODUTO DE CONDENSAÇÃO DE DUAS MOLÉCULAS MONO-HIDROLISADAS DO TRI-SEC-BUTÓXIDO DE ALUMÍNIO. ADAP. DE [48].	37
FIGURA 3.20: ESTRUTURAS FORMADAS PELA CLASSE DOS MATERIAIS M41S: A) MCM-41; B) MCM-48; C) MCM-50. ADAPT. DE [111].	44
FIGURA 3.21: TIPOS DE INTERAÇÕES ENTRE AS ESPÉCIES DOS PRECURSORES INORGÂNICOS E AS ESPÉCIES DO GRUPO TERMINAIS DO TENSOATIVO. S REPRESENTA O TENSOATIVO, I A ESPÉCIE INORGÂNICA, X UM ÁTOMO HALOGÊNIO E M UM METAL. ADAPT. DE [111].	45

FIGURA 3.22: REPRESENTAÇÕES (ESQ.) DA REGIÃO EM QUE OS EXPERIMENTOS SÃO REALIZADOS: NOS VÉRTICES A, B E C; NO PONTO MÉDIO DAS BORDAS E NO PONTO CENTRAL INTERIOR, (DIR.) DA SUBDIVISÃO DA ESCALA DE 0 A 1 EM CADA VÉRTICE. ADAPTADO DA REF. [150].....	54
FIGURA 3.23: REPRESENTAÇÃO DOS MODELOS E DOS PONTOS DE ANÁLISE DE PLANEJAMENTO DE MISTURAS. ADAP. ^[150] ...	55
FIGURA 4.1: DESCRIÇÃO ESQUEMÁTICA DA ROTA DE SÍNTESE PARA A AMOSTRA Y0.....	58
FIGURA 4.2: DIAGRAMA TERNÁRIO GERADO PARA O DOE COM A INDICAÇÃO DAS AMOSTRAS A01 – A10.....	59
FIGURA 4.3: DESCRIÇÃO ESQUEMÁTICA DA SÍNTESE PARA AS AMOSTRAS DO DOE.....	60
FIGURA 4.4: DIAGRAMA TERNÁRIO GERADO PARA O DOE COM A INDICAÇÃO DAS AMOSTRAS B01 E B02.	62
FIGURA 5.1: ISOTERMAS DE SORÇÃO GASOSA (ESQ.) E DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PORO (DIR.) DA AMOSTRA DO WASHCOAT COMERCIAL.	81
FIGURA 5.2: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DO WASHCOAT COMO COLETADO, TRATADO A 600° C E A 1000° C.	84
FIGURA 5.3: IMAGENS OBTIDAS AO MEV PARA O CATALISADOR EM DIVERSAS AMPLIAÇÕES. LETRAS A ATÉ G REPRESENTAM OS 7 PONTOS ANALISADOS.	86
FIGURA 5.4: MICROANÁLISE NO PONTO A.	87
FIGURA 5.5: MICROANÁLISE NO PONTO B.	87
FIGURA 5.6: MICROANÁLISE NO PONTO C.	87
FIGURA 5.7: MICROANÁLISE NO PONTO D.....	88
FIGURA 5.8: MICROANÁLISE NO PONTO E.....	88
FIGURA 5.9: MICROANÁLISE NO PONTO F.	88
FIGURA 5.10 MICROANÁLISE NO PONTO G.....	89
FIGURA 5.11: IMAGENS OBTIDAS AO MET DO WASHCOAT.	90
FIGURA 5.12: ISOTERMAS DE SORÇÃO GASOSA (ESQ.) E DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PORO (DIR.) DA AMOSTRA Y0.....	91
FIGURA 5.13: ISOTERMAS DE SORÇÃO GASOSA (ESQ.) E DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PORO (DIR.) DA AMOSTRA A01	93
FIGURA 5.14: ISOTERMAS DE SORÇÃO GASOSA (ESQ.) E DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PORO (DIR.) DA AMOSTRA A02	93
FIGURA 5.15: ISOTERMAS DE SORÇÃO GASOSA (ESQ.) E DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PORO (DIR.) DA AMOSTRA A03	93
FIGURA 5.16: ISOTERMAS DE SORÇÃO GASOSA (ESQ.) E DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PORO (DIR.) DA AMOSTRA A04	94
FIGURA 5.17: ISOTERMAS DE SORÇÃO GASOSA (ESQ.) E DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PORO (DIR.) DA AMOSTRA A05	94
FIGURA 5.18: ISOTERMAS DE SORÇÃO GASOSA (ESQ.) E DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PORO (DIR.) DA AMOSTRA A06	94
FIGURA 5.19: ISOTERMAS DE SORÇÃO GASOSA (ESQ.) E DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PORO (DIR.) DA AMOSTRA A07	95
FIGURA 5.20: ISOTERMAS DE SORÇÃO GASOSA (ESQ.) E DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PORO (DIR.) DA AMOSTRA A08. ...	95
FIGURA 5.21: ISOTERMAS DE SORÇÃO GASOSA (ESQ.) E DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PORO (DIR.) DA AMOSTRA A09. ...	95
FIGURA 5.22: ISOTERMAS DE SORÇÃO GASOSA (ESQ.) E DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PORO (DIR.) DA AMOSTRA A10	96
FIGURA 5.23: RESULTADO COMPARATIVO DAS AMOSTRAS DO DOE: ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA (ESQ.) E REDUÇÃO PERCENTUAL DA ÁREA SUPERFICIAL (DIR.).....	98
FIGURA 5.24: RESULTADO COMPARATIVO DAS AMOSTRAS DO DOE: TAMANHO MÉDIO DE PORO (ESQ.) E AUMENTO PERCENTUAL DO TAMANHO MÉDIO DE PORO (DIR.).	99

FIGURA 5.25: GRÁFICO DE PROBABILIDADE NORMAL DOS RESÍDUOS (ESQ.) E GRÁFICO DE RESÍDUOS VS VALORES PREVISTOS	
S_{BET} (DIR.).....	101
FIGURA 5.26: GRÁFICO DE CONTORNO OBTIDO PARA A ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA EM M^2G^{-1}	102
FIGURA 5.27: GRÁFICO DE PROBABILIDADE NORMAL DOS RESÍDUOS (ESQ.) E GRÁFICO DE RESÍDUOS VS VALORES PREVISTOS	
S_{BET} (DIR.).....	104
FIGURA 5.28: GRÁFICO DE CONTORNO OBTIDO PARA O TAMANHO MÉDIO DE POROS EM NM.	105
FIGURA 5.29: GRÁFICO DE CONTORNO OBTIDO PARA A REDUÇÃO PERCENTUAL DA ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA.	106
FIGURA 5.30: GRÁFICO DE CONTORNO OBTIDO PARA O AUMENTO PERCENTUAL DO AUMENTO DO TAMANHO MÉDIO DE PORO.	
.....	108
FIGURA 5.31: REGIÃO DE MENOR VARIAÇÃO DA ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA E TAMANHO MÉDIO DE PORO.....	109
FIGURA 5.32: DIFRATOGRAMAS OBTIDOS PARA AS AMOSTRAS Y0 TRATADAS A 600 °C E A 1000 °C.....	110
FIGURA 5.33: DIFRATOGRAMAS OBTIDOS PARA AS AMOSTRAS A01 – A10 TRATADAS A 600 °C.	111
FIGURA 5.34: DIFRATOGRAMAS OBTIDOS PARA AS AMOSTRAS A01 – A10 TRATADAS A 1000 °C.	111
FIGURA 5.35: ISOTERMAS DE SORÇÃO GASOSA (ESQ.) E DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PORO (DIR.) DAS AMOSTRAS B01 E B02.	113
FIGURA 5.36: DIFRATOGRAMAS OBTIDOS PARA AS AMOSTRAS B01 E B02 TRATADAS A 600 °C.	115
FIGURA 5.37: IMAGENS OBTIDAS AO MEV DAS AMOSTRAS B01 (DIR.) E B02 (ESQ.).....	117
FIGURA 5.38: IMAGENS OBTIDAS AO MET DAS AMOSTRAS B01.	117
FIGURA 5.39: IMAGENS OBTIDAS AO MET DAS AMOSTRAS B02.	118
FIGURA 5.40: RESULTADOS DE TG E DSC DAS AMOSTRAS B01 E B02.....	119
FIGURA 5.41: ESPECTRO DE FTIR DAS AMOSTRAS B01 E B02.	120
FIGURA 5.42: IMAGENS OBTIDAS AO MEV (DIR.) E AO MET (ESQ.) DAS ESFERAS DE POLIESTIRENO.....	121
FIGURA 5.43: DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DAS ESFERAS DE POLIESTIRENO.	122
FIGURA 5.44: ISOTERMAS DE SORÇÃO GASOSA (ESQ.) E DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PORO (DIR.) DA AMOSTRA 01A ..	123
FIGURA 5.45: ISOTERMAS DE SORÇÃO GASOSA (ESQ.) E DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PORO (DIR.) DA AMOSTRA 01B...	124
FIGURA 5.46: ISOTERMAS DE SORÇÃO GASOSA (ESQ.) E DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PORO (DIR.) DA AMOSTRA 02A ..	124
FIGURA 5.47: ISOTERMAS DE SORÇÃO GASOSA (ESQ.) E DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PORO (DIR.) DA AMOSTRA 02B...	125
FIGURA 5.48: ISOTERMAS DE SORÇÃO GASOSA (ESQ.) E DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PORO (DIR.) DA AMOSTRA 03.....	125
FIGURA 5.49: ISOTERMAS DE SORÇÃO GASOSA (ESQ.) E DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PORO (DIR.) DA AMOSTRA 04.....	126
FIGURA 5.50: ISOTERMAS DE SORÇÃO GASOSA (ESQ.) E DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PORO (DIR.) DA AMOSTRA 05.....	126
FIGURA 5.51: ISOTERMAS DE SORÇÃO GASOSA (ESQ.) E DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PORO (DIR.) DA AMOSTRA 06.....	127
FIGURA 5.52: ISOTERMAS DE SORÇÃO GASOSA (ESQ.) E DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PORO (DIR.) DA AMOSTRA 07AA .	127
FIGURA 5.53: ISOTERMAS DE SORÇÃO GASOSA (ESQ.) E DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PORO (DIR.) DA AMOSTRA 07Ab.	128
FIGURA 5.54: ISOTERMAS DE SORÇÃO GASOSA (ESQ.) E DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PORO (DIR.) DA AMOSTRA 08.....	128
FIGURA 5.55: ISOTERMAS DE SORÇÃO GASOSA (ESQ.) E DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PORO (DIR.) DA AMOSTRA 09.....	129
FIGURA 5.56: ISOTERMAS DE SORÇÃO GASOSA (ESQ.) E DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PORO (DIR.) DA AMOSTRA 10AA .	129

FIGURA 5.57: ISOTERMAS DE SORÇÃO GASOSA (ESQ.) E DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PORO (DIR.) DA AMOSTRA 10AB .	130
FIGURA 5.58: ISOTERMAS DE SORÇÃO GASOSA (ESQ.) E DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PORO (DIR.) DA AMOSTRA 10AC .	130
FIGURA 5.59: ISOTERMAS DE SORÇÃO GASOSA (ESQ.) E DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PORO (DIR.) DA AMOSTRA 11.....	131
FIGURA 5.60: ISOTERMAS DE SORÇÃO GASOSA (ESQ.) E DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PORO (DIR.) DA AMOSTRA 12AA - SOBRENADANTE	131
FIGURA 5.61: ISOTERMAS DE SORÇÃO GASOSA (ESQ.) E DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PORO (DIR.) DA AMOSTRA 12A2 .	132
FIGURA 5.62: ISOTERMAS DE SORÇÃO GASOSA (ESQ.) E DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PORO (DIR.) DA AMOSTRA 13A ...	132
FIGURA 5.63: ISOTERMAS DE SORÇÃO GASOSA (ESQ.) E DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PORO (DIR.) DA AMOSTRA 13B...	133
FIGURA 5.64: ISOTERMAS DE SORÇÃO GASOSA (ESQ.) E DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PORO (DIR.) DA AMOSTRA 14.....	133
FIGURA 5.65: ISOTERMAS DE SORÇÃO GASOSA (ESQ.) E DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PORO (DIR.) DA AMOSTRA 15.....	134
FIGURA 5.66: ISOTERMAS DE SORÇÃO GASOSA (ESQ.) E DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PORO (DIR.) DA AMOSTRA 16A ...	134
FIGURA 5.67: ISOTERMAS DE SORÇÃO GASOSA (ESQ.) E DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PORO (DIR.) DA AMOSTRA 16B ...	135
FIGURA 5.68: DIFRATOGRAMAS OBTIDOS PARA AS AMOSTRAS 01A A 15 TRATADAS A 600 °C.	138
FIGURA 5.69: IMAGENS OBTIDAS AO MET DA AMOSTRA 01A.	139
FIGURA 5.70:IMAGENS OBTIDAS AO MET DA AMOSTRA 01B.	139
FIGURA 5.71: IMAGENS OBTIDAS AO MET DA AMOSTRA 02A.	140
FIGURA 5.72: IMAGENS OBTIDAS AO MET DA AMOSTRA 02B.....	140
FIGURA 5.73: IMAGENS OBTIDAS AO MET DA AMOSTRA 03.....	141
FIGURA 5.74: IMAGENS OBTIDAS AO MET DA AMOSTRA 04.....	141
FIGURA 5.75: IMAGENS OBTIDAS AO MET DA AMOSTRA 05.....	142
FIGURA 5.76: IMAGENS OBTIDAS AO MET DA AMOSTRA 06.....	142
FIGURA 5.77: IMAGENS OBTIDAS AO MET DA AMOSTRA 07AA FASE DECANTADA.	143
FIGURA 5.78: IMAGENS OBTIDAS AO MET DA AMOSTRA 07AB FASE SOBRENADANTE.	143
FIGURA 5.79: IMAGENS OBTIDAS AO MET DA AMOSTRA 08.....	144
FIGURA 5.80: IMAGENS OBTIDAS AO MET DA AMOSTRA 09.....	144
FIGURA 5.81: IMAGENS TÍPICAS OBTIDAS AO MET DA AMOSTRA 10AA, AB E AC.	145
FIGURA 5.82: IMAGENS OBTIDAS AO MET DA AMOSTRA 11.....	145
FIGURA 6.83: IMAGENS OBTIDAS AO MET DA AMOSTRA 12AA SOBRENADANTE.....	146
FIGURA 5.84: IMAGENS OBTIDAS AO MET DA AMOSTRA 12AB.....	146
FIGURA 5.85: IMAGENS OBTIDAS AO MET DA AMOSTRA 13A.	147
FIGURA 5.86: IMAGENS OBTIDAS AO MET DA AMOSTRA 13B.....	147
FIGURA 5.87: IMAGENS OBTIDAS AO MET DA AMOSTRA 14.....	148
FIGURA 5.88: IMAGENS OBTIDAS AO MET DA AMOSTRA 15.....	148
FIGURA 5.89: IMAGENS OBTIDAS AO MET DA AMOSTRA 16A.	149
FIGURA 5.90: IMAGENS OBTIDAS AO MET DA AMOSTRA 16B.....	149

LISTA DE TABELAS

TABELA III.1: PROBLEMAS DA POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA COM SEUS PRINCIPAIS POLUENTES. ADAPT. DE [23].....	5
TABELA III.2: EXEMPLOS DA COMPOSIÇÃO DE GASES DE EXAUSTÃO PARA ALGUNS TIPOS DE MOTORES. ADAPT. DE [1].....	7
TABELA III.3: CARACTERÍSTICAS DE DIFERENTES POSICIONAMENTOS DE CONVERSORES PARA MOTORES A GASOLINA. ADAPT. DE [6].	15
TABELA IV.1: PROPORÇÕES DOS PSEUDOCOMPONENTES E COMPONENTES PARA DOE.....	61
TABELA IV.2: QUANTIDADES UTILIZADAS NA SÍNTESE PARA CADA COMPONENTE.	61
TABELA IV.3: PROPORÇÕES DOS PSEUDOCOMPONENTES E COMPONENTES PARA B01 E B02.....	63
TABELA IV.4: QUANTIDADES UTILIZADAS NA SÍNTESE DAS AMOSTRAS B01 E B02.	63
TABELA IV.5: RESUMO DAS SÍNTESES REALIZADAS NAS AMOSTRAS 01 ATÉ 16. RAZÕES MOLARES DOS REAGENTES EM FUNÇÃO DO TSBA, TEMPERATURAS E TEMPOS DAS ETAPAS.	74
TABELA V.1: RESULTADOS DA ADSORÇÃO GASOSA PARA O WASHCOAT.	82
TABELA V.2: RESULTADOS ENCONTRADOS POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X PARA A AMOSTRA DE WASHCOAT.	85
TABELA V.3: MICROANÁLISE REALIZADA POR EDS EM DIVERSAS FASES VISUALIZADAS, IDENTIFICADAS COMO PONTO A ATÉ PONTO G.	86
TABELA V.4: RESULTADOS DA ADSORÇÃO GASOSA PARA A AMOSTRA Y0.	92
TABELA V.5: RESULTADOS DA ADSORÇÃO GASOSA PARA AS AMOSTRAS A01 – A10.	97
TABELA V.6: RESULTADOS DA ADSORÇÃO GASOSA PARA AS AMOSTRAS B01 E B02.	114
TABELA V.7: RESULTADOS ENCONTRADOS POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X PARA AS AMOSTRAS B01 E B02.....	116
TABELA V.8: RESULTADOS DA ADSORÇÃO GASOSA PARA AS AMOSTRAS 01 ATÉ 16.	136

LISTA DE NOTAÇÕES

λ – lambda, símbolo utilizado para a estequiometria da reação de combustão nos motores

A/F – *air/fuel*, razão entre as quantidades de ar e combustível

ACCe – acetilacetonato de cério

ACZr – acetilacetonato de zircônio

BET – Brunauer, Emmet e Teller

DFT - *density functional theory*, teoria funcional da densidade

DOE – *design of experiments*, planejamento de experimentos

DRX – difração de raios X

DSC – *differential scanning calorimetry*, calorimetria exploratória diferencial

DTA – *differential thermal analysis*, análise térmica diferencial

EDS – *energy dispersive spectroscopy*, espectroscopia dispersiva de energia

EISA - *evaporation induced self-assembly*, autoorganização induzida por evaporação

EO – poli(óxido de etileno)

F127 – copolímero tribloco (EO₁₀₆PO₇₀EO₁₀₆)

FTIR – *fourier transform infrared spectroscopy* - espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

HC – hidrocarboneto

HMS – *Hexagonal Mesoporous Silica* (família de materiais mesoporosos)

IUPAC - *International Union of Pure and Applied Chemistry*, União Internacional de Química Pura e Aplicada

M41S – primeira família de sílica mesoporosa

MCF – *Meso Cellular Form* (família de materiais mesoporosos)

MCM - *Mobil Composition of Matter* (família de materiais mesoporosos)

MET – microscópio, ou microscopia, eletrônica de transmissão

MEV – microscópio, ou microscopia, eletrônica de varredura

MSR – metodologia de superfície de resposta

MSU – *Michigan State University* (família de materiais mesoporosos)

NO_x – óxidos de nitrogênio

OBD – *on board diagnosis*, diagnose embarcada no veículo

OMA – *ordered mesoporous alumina*, alumina mesoporosa ordenada

OSC – *oxygen storage capacity*, capacidade de armazenamento de oxigênio

P123 – copolímero tribloco (EO₂₀PO₇₀EO₂₀)

PMMA – poli(metil-meta-acrilato)

PO – poli(óxido de propileno)

PS – poli(estireno)

S_{BET} – área superficial específica obtida pelo método BET

SBA – *Santa Barbara Amorphous*) (família de materiais mesoporosos)

Tam. – tamanho médio dos poros

TGA – *thermogravimetric analysis*, análise termogravimétrica

TSBA – tri-sec-butóxido de alumínio

TWC – *three-way catalyst*, catalisador de três vias

Vol. – volume de poros

RESUMO

A queima de hidrocarbonetos em motores veiculares produz uma complexa mistura de gases poluentes que necessitam ser convertidos em produtos menos nocivos. Atualmente o modo mais utilizado para essa conversão é através de um catalisador veicular (onde ocorre uma reação de catálise heterogênea de fase vapor) também denominado conversor catalítico, instalado no sistema de exaustão do veículo. A maioria dos catalisadores veiculares é constituída basicamente por materiais cerâmicos e por metais catalíticos, tais como paládio, platina e ródio. Esses metais catalíticos são dispersos sobre os materiais cerâmicos e possuem elevado valor, tornando o conversor catalítico um componente caro. Vários estudos são realizados para melhorar a dispersão desses metais e aumentar a eficiência da catálise reduzindo assim o teor empregado. A rota sol-gel é bastante utilizada para obtenção de materiais cerâmicos com propriedades superiores aos obtidos por rotas convencionais, inclusive com aumento da área superficial e aumento da resistência térmica. O aumento da área superficial produz efeitos positivos na eficiência do conversor. Nesta tese aluminas- γ mesoporosas dopadas com céria e zircônia foram obtidas com elevada dispersão, homogeneidade e estabilidade térmica para aplicação em sistemas de catalisadores automotivos, utilizando rotas sol-gel. Esses materiais foram preparados sob catálise ácida e básica auxiliados por planejamento de experimentos simplex-centroide com análise dos resultados por metodologia de superfície de resposta. Foi observada a presença das fases cúbica e tetragonal da $Al_2O_3-\gamma$ com reflexões adicionais atribuídos aos CeO_2 e ZrO_2 . As áreas superficiais mais altas e menores tamanhos de poros foram observadas para amostras obtidas em condições de catálise básica e com concentrações intermediárias de céria e água. A associação da alumina- γ mesoporosa dopada com céria e zircônia à modelos rígidos de poro e à surfactantes possibilitou a formação de mesoporos hierárquicos, ordenados e interconectados sendo um grande potencial para a produção de materiais cerâmicos avançados. As amostras sintetizadas em meio etanoico e sem adição de água apresentaram tendência de formar mesoporos ordenados com simetria hexagonal SBA-15. As amostras com maior conteúdo de água e de P123 apresentaram tendência de formação de mesoporos desordenadas com elevada área superficial e elevada dispersão de aglomerados.

ABSTRACT

The burning of hydrocarbons in vehicle engines produces a complex mixture of pollutants gases that need to be converted to less harmful products. Currently the way most used to make this conversion is through a vehicular catalyst (where occurs a heterogeneous catalysis reaction of vapor phase) also called catalytic converter installed on the exhaust system of the vehicle. The majority of vehicular catalytic converters is constituted basically by ceramic materials and metals with catalytic properties, such as Palladium, Platinum and Rhodium. These catalytic metals are dispersed on ceramic material and have high cost which makes the catalytic converter an expensive component. Several studies are conducted to improve the dispersion of these metals and increase the efficiency of catalysis thus reducing the content of these metals. The sol-gel route is often used to obtain ceramic materials with properties superior to those obtained by conventional routes, including increased surface area and increased thermal resistance. In this thesis mesoporous γ -aluminas doped zirconia and zirconia were obtained with high dispersion, homogeneity and thermal stability for use in automotive catalyst systems, using sol-gel routes. These materials were prepared under acidic and basic conditions aided by simplex centroid design of experiments with response surface methodology. The presence of cubic and tetragonal phases of γ -Al₂O₃ with additional reflections attributed to CeO₂ and ZrO₂ were observed. The higher surface area and smaller pore sizes were observed for samples obtained in basic catalysis conditions and with intermediate concentrations of ceria and water. The association of mesoporous alumina doped ceria and zirconia to rigid templates and surfactants enabled the formation of hierarchical, ordered and interconnected mesoporous with great potential for the production of advanced ceramic materials. The samples synthesized in an ethanol medium and without added of water tended to form ordered mesopores with hexagonal SBA-15 symmetry. Samples with higher water and P123 content showed mesopores unordered formation trend with high surface area and high dispersion of agglomerates.

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

A queima de combustível fóssil (hidrocarbonetos - HC) no interior de motores automotivos, em condições estequiométricas ideais, forma vapor de água e dióxido de carbono (CO_2). Porém, na maioria das condições de operação do motor a combustão não ocorre em condições estequiométricas e produz uma complexa mistura de gases poluentes os quais necessitam ser convertidos em produtos inofensivos ^[1,2]. Em concentrações elevadas esses gases interferem na qualidade de vida dos habitantes, principalmente em grandes centros urbanos ^[3,4]. Os gases de exaustão contêm, principalmente: hidrocarbonetos (HC), monóxido de carbono (CO) e óxidos de nitrogênio (NO_x)^[1,3,5-10]. A formação e as quantidades desses poluentes, juntamente com os outros gases emitidos (CO_2 , O_2 , N_2), são chamadas de emissões veiculares e dependem de diversos fatores tais como: tipo de motor, condições de dirigibilidade, velocidade do veículo, etc. O modo mais conveniente para a remoção dos três principais poluentes nos gases de exaustão é a conversão catalítica em fase vapor através de um componente chamado de catalisador ou conversor catalítico veicular ^[1,11].

Os primeiros estudos para o emprego desses conversores catalíticos datam da década de 50. Entretanto, era mais conveniente atuar na carburação e na injeção de combustível do que instalar um novo componente para reduzir as emissões ^[5]. Legislações ambientais restritivas à quantidade de emissão de poluentes na exaustão automotiva foram então criadas a partir da década de 70 nos Estados Unidos. As modificações nos motores não eram mais suficientes para cumprir os limites estipulados e deste modo iniciou o desenvolvimento dos conversores catalíticos ^[3]. Ao longo dos anos os catalisadores automotivos se mostraram como a melhor alternativa no controle desses poluentes, pois, podem ser adaptados às legislações que são cada vez mais restritivas ^[5].

Em 1975, quando os primeiros catalisadores automotivos foram instalados, mais de 12 bilhões de toneladas de gases prejudiciais à saúde foram convertidos devido ao forte caráter catalítico dos metais do grupo da platina ^[7]. Os restritos padrões de emissão a partir do início da década de 90 tiveram como consequência modificações estruturais nos constituintes do catalisador, principalmente a associação com outros metais catalíticos do grupo da platina, tornando-os mais estáveis e mais eficientes. A adição

de óxidos de cério, zircônio, bário e lantânio aumentaram a estabilidade térmica e a OSC (*oxygen storage capacity*)^[12,13].

Nos veículos do final da década de 60, onde as emissões não eram controladas, as emissões de CO em veículos de passeio eram na ordem de 40 gkm⁻¹ a 60 gkm⁻¹. Estes valores reduziram drasticamente ao longo dos anos, em 2000 os valores eram na ordem de 2,3 gkm⁻¹ e em 2005 (legislação europeia EURO 3 e EURO 4) menor que 1,0 gkm⁻¹. Esses limites representam reduções de até 98 % em relação às emissões não controladas^[14].

Os catalisadores automotivos movimentam bilhões de dólares anuais com efetiva participação no cenário econômico e ambiental^[8]. Constantes investimentos em pesquisas e desenvolvimento de novas soluções são necessários pelas indústrias automotivas, petrolíferas e de catalisadores para atender as legislações ambientais cada vez mais rígidas^[9].

Nos últimos anos uma grande quantidade de pesquisas e desenvolvimentos de produtos tem sido conduzida no campo da nanotecnologia e da nanociência. Através da manipulação em escala nanométrica as propriedades dos materiais, tais como, estabilidade química, dureza, condutividade, reatividade, ponto de fusão, entre outras, podem ser melhoradas em comparação com as propriedades dos materiais tradicionais. Um grande potencial de uso em catálise são as nanopartículas e as nanoestruturas devido ao elevado aumento da área superficial que pode ser obtido, aumentando assim a eficiência catalítica^[15].

A rota sol-gel é um método de obtenção de materiais cerâmicos que pode ser definido como uma progressiva síntese, através da hidrólise e condensação em meio líquido, de precursores moleculares seguidos da gelificação e a posterior remoção do solvente^[16,17]. Comparado a métodos tradicionais de fabricação de materiais cerâmicos o método sol-gel pode proporcionar o aumento da estabilidade térmica^[18], da porosidade e da área superficial específica, além do controle da distribuição, da conectividade e geometria dos poros, inclusive em escala nanométrica^[16,17].

Na década de 90 foram sintetizados, pela primeira vez, materiais de sílica mesoporosos, chamados de peneiras moleculares, pois, as dimensões dos poros são da mesma ordem de grandeza de algumas moléculas orgânicas. A partir desta descoberta iniciou-se, também, o desenvolvimento de aluminas mesoporosas principalmente através do uso de surfactantes, também denominados de modelos de poros ou de *templates* ^[19]

Os copolímeros em bloco são bastante usados utilizados como *templates* na obtenção de óxidos mesoporosos, pois, se autoorganizam em morfologias separadas por microfases ordenadas, com várias simetrias previstas, dependendo da proporção e do volume dos blocos. Por exemplo, lamelar quando são diblocos simétricos, cilíndricos quando diblocos assimétricos, esféricos quando diblocos fortemente assimétricos. Para copolímeros típicos o comprimento característico da separação da microfase esta entre 10 nm e 100 nm ^[20].

A introdução de porosidade em diferentes escalas de tamanho com uma interconexão entre eles pode possuir vantagens para diversas aplicações como em suportes para catálise heterogênea. As moléculas dos reagentes necessitam acessar imediatamente o interior da estrutura porosa e ao mesmo tempo necessitam de uma estrutura de elevada área superficial. A estrutura ramificada e interconectada de poros grande que leva a uma estrutura de poros pequenos é desejada neste contexto ^[21,22].

CAPÍTULO 2: OBJETIVOS

O objetivo geral desse trabalho é o desenvolvimento de aluminas- γ dopadas com céria e zircônia, utilizando a metodologia sol-gel, voltadas para aplicação em formulações de *washcoat* de sistemas de catalisadores automotivos.

Para atingir tal objetivo é proposto:

- Caracterizar um catalisador veicular comercial típico e comparar as suas propriedades com as disponíveis em literatura;
- Sintetizar e caracterizar óxidos mistos de alumínio (alumina- γ), juntamente com óxidos de cério (céria) e de zircônio (zircônia) levantando a viabilidade técnica e a compatibilidade na obtenção destes três óxidos;
- Sintetizar e caracterizar óxidos de alumina- γ , céria e zircônia visando o controle da morfologia de macroporos e mesoporos.

CAPÍTULO 3: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Emissão e controle de poluentes

As atividades humanas influenciam negativamente o meio ambiente e a natureza de muitas formas diferentes, dentre elas a geração e descarte de resíduos sólidos, líquidos ou gasosos de processo químicos industriais. Os impactos causados pela poluição de ambientes terrestres, aquáticos e pelo esgotamento de fontes de água limpa são imediatamente percebidos. A poluição atmosférica, entretanto, não é prontamente observada, mas, possui efeitos adversos na saúde humana a curto e longo prazo ^[23].

Os principais poluentes atmosféricos atualmente são o dióxido de enxofre, o dióxido de nitrogênio, o monóxido de carbono e materiais particulados. O SO₂ e o NO₂ podem causar irritação nos pulmões, redução da capacidade de respiração e aumento da susceptibilidade a infecções. O monóxido de carbono interfere com o transporte de oxigênio no sangue. Materiais particulados podem gerar irritações nos olhos e narinas e câncer de pulmão. A poluição por compostos orgânicos voláteis e óxidos de nitrogênio, além do CO e SO₂ estão intimamente ligados ao uso de veículos com motores de combustão interna. Em todo o mundo cerca de 50 % dos casos crônicos de doenças respiratórias estão relacionadas com a poluição atmosférica. A Tabela III.1 resume a associação dos mais importantes tipos de poluentes com os principais problemas gerados ^[23].

Tabela III.1: Problemas da poluição atmosférica com seus principais poluentes. Adapt. de [23].

Poluentes	Fumaça	Chuva ácida	Saúde
Ozônio	●		●
SO ₂	●	●	
CO	●		●
CO ₂		●	
NOx	●	●	
Hidrocarbonetos voláteis	●		
Particulados	●	●	●

Entre 1990 e 1999 houve significativas reduções na emissão de SO₂ (70 %), NO_x (25 %), HC, exceto metano, (28 %) e CO (32 %) principalmente pelo uso de catalisadores automotivos. A Figura 3.1 demonstra as fontes mais significativas associadas aos principais poluentes atmosféricos no continente europeu no ano de 1999 ^[23].

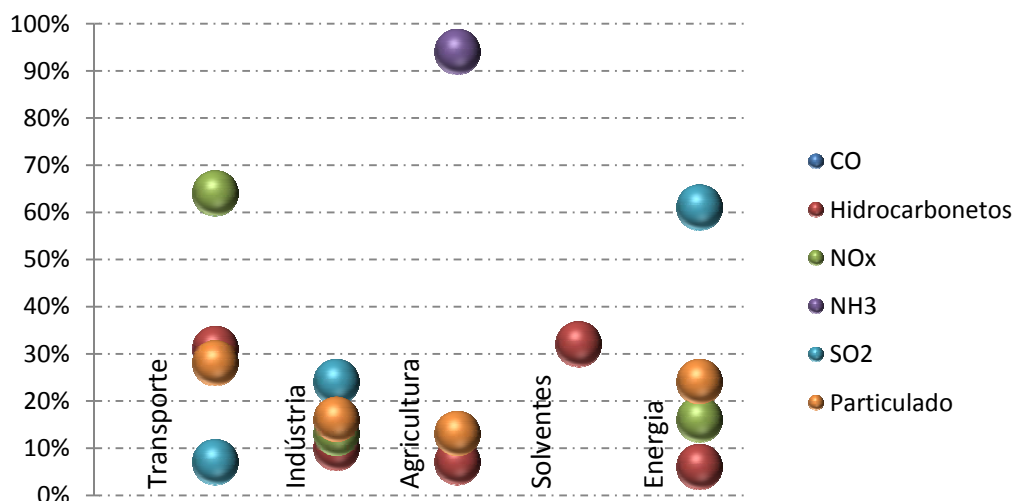


Figura 3.1: Associação das fontes mais significativas e dos principais poluentes atmosféricos na Europa em 1999. Adapt. de [23].

Apesar dos benefícios das legislações mais rigorosas e os avanços nas tecnologias ambientais o aumento anual da frota de veículos resulta em aumento na poluição atmosférica ^[23]. Os padrões estabelecidos pela organização mundial de saúde para a qualidade do ar, atualização do ano de 2005, são ^[24]:

- Particulado < que 2,5 µm: 10 µg/m³ (média anual) e 25 µg/m³ (média 24 h)
- Particulado entre 2,5 µm e 10 µm: 20 µg/m³ (média anual) e 50 µg/m³ (média 24 h)
- NO₂: 40 µg/m³ (média anual) e 200 µg/m³ (média 1 h)
- SO₂: 20 µg/m³ (média 24 horas) e 500 µg/m³ (média 10 min)

Os gases de exaustão de um veículo são complexos e a composição depende de uma grande variedade de fatores como, por exemplo, o tipo do motor, condições de dirigibilidade, rotação do motor, aceleração e desaceleração ^[1], tipo e a composição do

combustível fóssil utilizado. Por exemplo, os veículos que utilizam o etanol possuem alta taxa de emissões de aldeídos comparados com aqueles que utilizam gasolina^[5].

Os principais contaminantes nos gases de exaustão veicular são os hidrocarbonetos (HC) e seus derivados parcialmente ou totalmente não queimados, os diversos óxidos de nitrogênio (NO_x) e o monóxido de carbono (CO)^[1,3,5-10]. A Tabela III.2 apresenta exemplos de composições de gases de exaustão de acordo com alguns tipos de motores a combustão interna^[1].

Tabela III.2: Exemplos da composição de gases de exaustão para alguns tipos de motores. Adapt. de [1].

Constituintes (% restante de N ₂)	Motor Diesel	Motor Otto	Motor Otto com mistura pobre
NO _x (ppm)	350-1000	100-4000	≅1200
HC (ppm de C)	50-330	500-5000	≅1300
CO (%)	0,03-0,12	0,1-6	≅ 0,13
O ₂ (%)	10-15	0,2-2	4-12
H ₂ O (%)	1,4-7	10-12	12
CO ₂ (%)	7	10-13,5	11
SO _x (ppm)	10-100	15-60	20
Particulado (mg.m ⁻³)	65	---	---
Temperaturas (°C)	650	1100	850
λ (A/F)	≅ 1,8 (26)	≅ 1 (14,7)	≅ 1,16 (17)

Nos automóveis as emissões dependem fortemente da relação entre o ar e o combustível disponível durante a combustão. A sigla A/F (*air/fuel*), razão direta da quantidade de ar pela quantidade de combustível, é utilizada para designar tal relação. Outra sigla utilizada para a estequiometria da mistura é o lambda (λ). Lambda igual ao valor 1 significa que a mistura no interior do motor está na exata razão estequiométrica entre o ar e o combustível. Valor de λ = 1 para motores à gasolina é de 14,7. Abaixo desse valor (A/F < 14,7; λ < 1) significa que a mistura está rica em combustível. Acima desse valor (A/F > 14,7; λ > 1) significa que a mistura está pobre em combustível^[1]. A Figura 3.2 mostra o comportamento padrão das emissões em relação à estequiometria^[1].

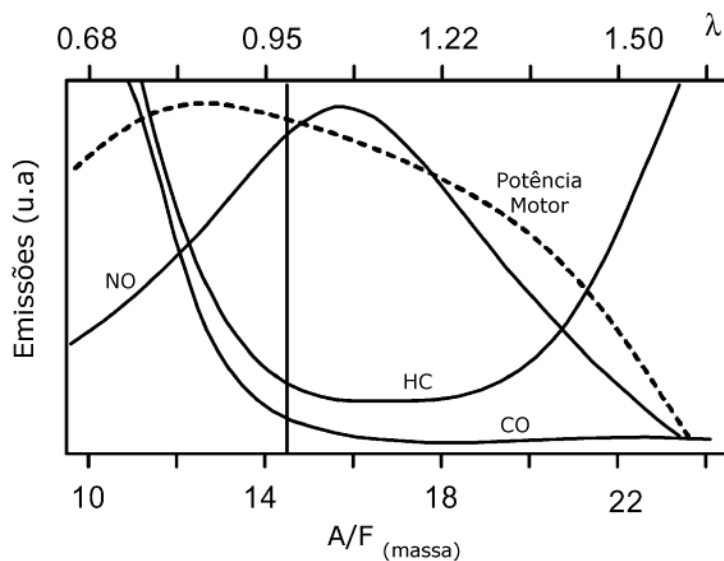


Figura 3.2: Efeitos da razão A/F nas emissões e potência de um motor a gasolina. Adapt. de [1].

Atualmente a necessidade de conversão dos gases poluentes é superior a 98 %. Para tal é necessário um rigoroso controle para manter a relação A/F dentro de uma estreita faixa de operação o mais próximo possível da estequiométrica. No sistema de exaustão é, então, utilizado um complexo sistema integrado que controla as quantidades de ar aspirado e de combustível injetado. São utilizados sensores de oxigênio, conhecidos como sonda lambda, na entrada e na saída dos catalisadores e um sistema computadorizado que gerencia todas as informações. Esta configuração é chamada de diagnose embarcada ou, mais comum, OBD (*on-board diagnosis*)^[1,14]. No catalisador é utilizado um controle químico do A/F através da incorporação de materiais com propriedade de armazenamento e liberação de oxigênio^[14].

3.2. Catalisadores

Catalisadores são substâncias que aceleram a velocidade de uma reação química através do deslocamento de seu equilíbrio sem serem consumidos nesse processo. Nos catalisadores heterogêneos (catalisador na fase sólida e reagentes na fase líquida ou gasosa) o processo é cíclico, formando inicialmente um complexo via adsorção do reagente no sítio ativo na superfície e então forma-se o produto que desorve, restaurando o sítio ativo original. Podem possuir diversas formas físicas, incluindo

particulados (microesferas, pastilhas, etc.), pós para reações em fase úmida (lama), *washcoat* (camadas depositadas) em colmeias monolíticas ou reatores fixos. A forma física selecionada depende fortemente de como será processada a reação química de catálise. Nos processos catalíticos o número de moléculas reagentes que são convertidas em produtos num dado tempo é diretamente proporcional ao número de sítios catalíticos disponíveis. O incremento da disponibilidade de sítios ativos para o reagente é obtido através da dispersão do material catalítico em substratos termicamente estabilizados de alta porosidade e alta área superficial. Isso geralmente estabiliza os sítios ativos impedindo a migração ou coalescência ^[25].

Um catalisador deve ser projetado para ter alta atividade e seletividade. Também deve possuir alta durabilidade dependendo do processo no qual será utilizado. Os fatores que influenciam a durabilidade incluem estabilidade térmica e hidrotérmica, resistência a envenenamentos (substâncias inorgânicas, tais com, enxofre, chumbo, fósforo ou deposição de carbono) e resistência mecânica ^[25].

Em um processo de catálise heterogênea ocorre inicialmente a adsorção de moléculas do reagente sobre a superfície do adsorvente ou do catalisador. Em seguida ocorre, normalmente, a dissociação molecular de pelo menos um dos reagentes através da difusão superficial. A etapa seguinte é a reação superficial a qual geralmente determina a velocidade da reação. Por último ocorre a dessorção do produto que é conduzido para o exterior. Está é uma visão bastante simples e resumida de um processo de catálise heterogênea, mas permite compreender que a eficiência do catalisador é relacionada com os fenômenos de sorção ^[26].

3.2.1. Preparação dos Catalisadores

No passado a fabricação de catalisadores podia ser considerada mais uma arte do que uma ciência. Formulações corretas foram obtidas empiricamente no lugar de processos científicos cuidadosamente desenvolvidos. Somente a partir dos anos 80 o desenvolvimento de catalisadores com propriedades específicas e controladas foi possível. Os catalisadores heterogêneos mais comuns são os metais e os óxidos

metálicos catalíticos dispersos em um substrato (uma matriz). Os métodos mais utilizados para a sua preparação envolvem duas etapas. Primeiro é necessário um composto precursor contendo o componente catalítico (sal ou óxido metálico, cátions, aglomerado em suspensão) disperso sobre substratos porosos de alta área superficial usando impregnação, troca iônica ou precipitação. Segundo o precursor suportado deve ser transformado em fases cataliticamente ativas usando uma ou mais etapas de pós-tratamentos: secagem, calcinação, redução e sulfidação. A impregnação é um dos meios mais simples para se preparar esse tipo de catalisador. Um substrato poroso de alta área superficial, como alumina – Al_2O_3 , sílica – SiO_2 , ou titânia – TiO_2 , é imerso em uma solução ou suspensão saturada, usualmente aquosa. O substrato e o composto metálico impregnado são secados e submetidos a posteriores processos de tratamento antes do seu uso^[25].

Os óxidos metálicos empregados em processos catalíticos, como catalisador ou com suporte, têm seu desempenho relacionado geralmente à sua estrutura cristalina e suas propriedades texturais, como a área superficial e a estrutura de poros^[19].

Nos processos de catálise heterogênea o emprego de catalisadores suportados sobre monolitos é muito comum. Os monolitos de canais paralelos são os mais utilizados, pois, permitem um fluxo laminar com baixa contra pressão além do controle do transporte de massa. Comumente são produzidos por extrusão, mas também são muito utilizados monolitos metálicos obtidos por chapas finas corrugadas. O tamanho, o número de canais e a espessura da parede variam e são definidas de acordo com a quantidade de fase ativa a ser empregada e com o espaço disponível^[27].

Os monolitos podem ser extrudados de diversos materiais incluindo a extrusão direta do material catalítico formado o catalisador monolítico. Uma das vantagens desse método é a elevada carga de material ativo na superfície, mas são necessárias extrusoras específicas e dedicadas onerando o processo. Muitas vezes é mais conveniente extrudar um material inerte e recobrir posteriormente com um material ativo. Materiais inertes como a alumina, a sílica e o carbono são amplamente utilizados para a produção de monolitos, entretanto, a cordierita ($2\text{MgO}.2\text{Al}_2\text{O}_3.5\text{SiO}_2$) é a mais utilizada dentre todos os materiais devido a sua alta estabilidade térmica, baixo coeficiente de expansão e baixo custo. Esses suportes não possuem as propriedades essenciais para catálise por isso uma etapa de recobrimento com materiais com as propriedades desejadas é necessária^[27].

Diversos são os meios para recobrir o suporte. A camada resultante é denominada *washcoat*. A camada pode ser formada pelo preenchimento dos macroporos das paredes do monolito ou pela deposição de uma suspensão coloidal sobre a superfície interna das paredes através de imersão. Soluções coloidais de sílica e alumina, assim como de outros materiais são produtos comercialmente disponíveis. O método convencional consiste na imersão do monolito seco dentro da solução coloidal durante alguns segundos. Em seguida o monolito é removido da solução e o excesso de líquido é retirado através de um fluxo de ar. As etapas seguintes são a secagem e calcinação que no caso da alumina e sílica é em torno de 500 °C. Este método permite uma deposição em torno de 10 % em massa de *washcoat* sobre o suporte^[27].

Outro modo possível é o recobrimento através do método sol-gel, onde é utilizada uma solução precursora contendo o material que se transformará em gel na superfície do suporte. Os passos de recobrimento, secagem e calcinação são similares àqueles descritos anteriormente para o recobrimento com solução coloidal. Neste método também é encontrada uma deposição em torno de 10 % em massa de *washcoat* sobre o suporte^[27].

O volume e a distribuição de tamanhos de poros podem controlar fatores de transporte de massa dos reagentes e produtos até os sítios catalíticos através dos poros conectados assim com a resistência à desativação^[28].

3.3. Catalisadores automotivos - *Three-Way Catalyst (TWC)*

O conversor catalítico automotivo foi introduzido inicialmente na Califórnia (USA) em 1975, em cumprimento de legislação imposta pelo governo americano, a *Clean Air Act Amendments* de 1970. Praticamente todos os automóveis vendidos no mundo são equipados com um conversor catalítico e quase todos os países do mundo possuem algum tipo de regulamentação e programas relativos à redução de emissões veiculares onde são impostos limites na comercialização de novos automóveis^[29].

Os conversores atuais são denominados de catalisadores de três vias, normalmente associados à sigla TWC oriunda do nome em inglês "*three-way catalyst*". É chamado

assim devido à capacidade de reduzir todos os três principais poluentes simultaneamente o CO, o NO_x e o HC^[29-32].

A primeira geração dos catalisadores ocorreu na década de 70 e possuía a fase ativa constituída de platina e paládio, representando cerca de 0,05 % da massa total, suportados sobre γ -Al₂O₃ contendo também óxidos de cério e lantânio. Esses catalisadores possuíam eficiência apenas na conversão do monóxido de carbono e de hidrocarbonetos. Na segunda geração, no início da década de 80, foi incorporado o ródio em substituição ao paládio e foi utilizado o óxido de cério em altas concentrações. Nos veículos foram instalados sensores de oxigênio de modo a controlar a relação A/F. Surgiram, então, os primeiros catalisadores com habilidade de conversão simultânea dos três poluentes primários. Na terceira geração houve a retomada do uso do paládio e a incorporação de outros óxidos, como os de zircônio, bário e lantânio, para aumentar a estabilidade térmica do óxido de cério. A quarta geração, na década de 90, basicamente houve o emprego maciço do paládio em substituição do ródio e da platina devido aos altos preços praticados para esses metais. Melhorias nos sistemas de controle automotivo corroboraram para o emprego do paládio permitindo o funcionamento dos motores em uma estreita faixa de operação do A/F próxima da estequiometria da combustão^[1,5]. As reações mostradas nas Equações 3.1 a 3.7 descrevem as principais conversões nos catalisadores automotivos, sendo a sigla HC empregada para representar a família dos hidrocarbonetos^[1].



Um parâmetro normalmente utilizado para medir e comparar a atividade catalítica nos conversores automotivos é a temperatura na qual 50 % dos gases (T₅₀), ou de um gás,

são convertidos em uma curva de eficiência de conversão versus temperatura. Este valor é denominado de temperatura *light-off*. Outros teores também são indicados como, por exemplo, a temperatura na qual 90 % dos gases (T_{90}) são convertidos [1,6,33]. Os catalisadores automotivos são geralmente caracterizados pela T_{50} na faixa de 250 °C a 350 °C [1]. A redução do *light-off* é um importante objetivo no desenvolvimento de catalisadores, pois, contribui para a redução das emissões globais [6].

3.3.1. Princípios de operação dos atuais catalisadores TWC

Os modernos catalisadores automotivos são basicamente construídos por: um suporte rígido, recoberto por uma camada chamada de *washcoat*. Toda essa estrutura é encapsulada por uma manta térmica e por uma carcaça em aço inox [5,6,10,30].

- *Suporte*: estrutura celular com canais paralelos tipo colmeia, podem ser cerâmicos (cordierita - $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$), ou metálicos. As principais vantagens relacionadas ao uso do suporte metálico em relação ao cerâmico são: a espessura da parede é limitada pela espessura da chapa de aço que pode ser bastante reduzida, a alta condutividade térmica e baixa capacidade calorífica conferindo baixos tempos de aquecimento e minimizando o tempo de *light-off*. Como ilustração, em um catalisador cerâmico típico de 400 cel.in⁻² e espessura da parede de 0,006 polegadas, a área frontal ao fluxo de gases é 69 % aberta. Com mesma quantidade de canais de 400 cel.in⁻² um catalisador metálico típico possui espessura da parede de 0,002 polegadas com área frontal ao fluxo de gases de 91 % aberta. Por outro lado os monolitos cerâmicos de cordierita apresentam baixos custos de produção, alta resistência térmica e ao choque térmico, alta resistência mecânica, baixa densidade e alta compatibilidade com os materiais catalíticos.
- *Washcoat*: uma camada que é depositada sobre o suporte composta por uma mistura de óxidos e contendo os metais catalíticos.
- *Materiais catalíticos*: metais cataliticamente ativos, tais como ródio, paládio, platina, chamados também de metais nobres.

- *Manta térmica*: material que proporciona isolamento térmico e proteção contra choques mecânicos e vibrações.
- *Carcaça*: encapsulamento metálico que protege todo o conjunto.

A composição esquemática de um catalisador é demonstrada na Figura 3.4 [6].

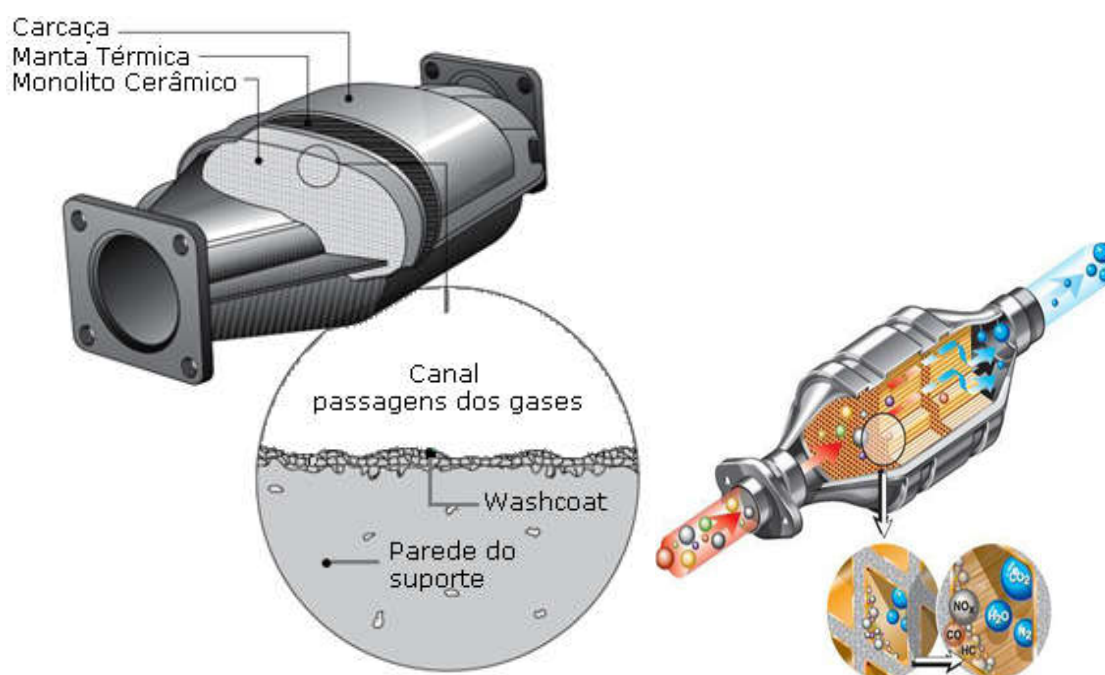


Figura 3.3: Esquema de um típico TWC. Adapt. de [6].

A posição do catalisador no sistema de exaustão veicular é um ponto determinante nas emissões, principalmente durante os primeiros minutos de funcionamento. Os conversores catalíticos são localizados em um ou mais dos seguintes locais [6]:

- Sob o pavimento do veículo (*Underbody*).
- Próximo dos pedais de freio e transmissões (*Toe Board*).
- Junto (logo após) ao coletor de exaustão (*Close Coupled*).

A escolha da posição é definida de modo a aperfeiçoar a eficiência da conversão catalítica mantendo valores aceitáveis de gerenciamento de combustível e perda de potência, considerando também o espaço disponível [6]. Para melhorar a conversão

catalítica os catalisadores são normalmente posicionados próximo ao motor do veículo, exigindo que os seus componentes tenham elevada resistência térmica^[34]. A Tabela III.3 mostra características dos catalisadores de acordo com o posicionamento no veículo^[6].

Tabela III.3: Características de diferentes posicionamentos de conversores para motores a gasolina. Adapt. de [6].

Característica	Posição		
	<i>Close-Coupled</i>	<i>Toe Board</i>	<i>Underbody</i>
<i>Light-off</i> performance	Excelente	Bom	Baixo
Temperatura de trabalho	900 °C – 1000 °C	800 °C – 950 °C	750 °C – 900 °C
<i>Layout</i>	Espaço no compartimento do motor é muito limitado.	O espaço é limitado, algumas vezes é necessário um desenvolvimento de um contorno especial.	Espaço normalmente disponível.
Contra pressão	Comparativamente aumentado devido ao grande reflexo da pulsação dos gases e do pequeno diâmetro.	Similar ao <i>close-coupled</i> , entretanto, menos severo.	Minimizado devido às menores temperaturas, maior espaço e reduzidas pulsações.
Especificidades de Desenvolvimento	Necessária temperatura de 750°C na entrada.	Necessário controle de alta temperatura na entrada.	Necessita suportar grandes variações de temperatura.

O *washcoat* contendo os materiais catalíticos é depositado sobre as paredes internas do suporte através do método de impregnação úmida, imersão do suporte em uma suspensão com os óxidos. O excesso do *washcoat* é retirado através de um fluxo de ar quente e o monolito é posteriormente seco^[1,35,36].

3.3.2. Composição do *washcoat*

O *washcoat* é composto basicamente por alumina de alta área superficial (aproximadamente $100 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), óxidos mistos de $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ que atuam como promotores de armazenamento de oxigênio, estabilizantes térmicos e promotores de dispersão para os metais nobres, óxidos de bário e lantânio como estabilizadores da área superficial da alumina, metais nobres (ródio, platina e paládio) que são as fases catalíticas ativas e outros elementos (níquel, magnésio, cálcio, estanho, zinco) atuando como estabilizantes térmicos e catalíticos específicos^[1,5,6]:

Alumina – Al_2O_3

A alumina, ou óxido de alumínio Al_2O_3 , apresentou ao longo dos anos grande importância tecnológica no âmbito dos materiais cerâmicos. As argilas com base no óxido de alumínio têm sido utilizadas para fabricação de utensílios (potes cerâmicos) desde 5000 a 3000 anos antes de Cristo na Mesopotâmia, Babilônia e Egito. A bauxita que foi descoberta em 1821 nas proximidades da cidade de Les Baux é o mineral mais comum que contém alumínio, na forma de hidróxido $\text{Al}(\text{OH})_3$, além de outros óxidos e silicatos. Os hidróxidos de alumínio possuem várias formas cristalográficas incluindo a gibsitita, baierita, boemita e o diáspore. Comercialmente a produção da alumina é realizada a partir desses hidróxidos principalmente através do processo Bayer de 1889 que é até hoje o modo mais economicamente viável^[37,38].

As aluminas têm sido estudadas e utilizadas em processos industriais devido ao excelente desempenho como absorvente, como catalisador e como suporte para catalisadores em diversos processos químicos^[19]. A alumina de elevada área superficial, de $100 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ a $600 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, é um dos mais importantes materiais substratos de aplicação industrial e é geralmente preparada pela decomposição térmica de hidróxidos cristalizados ou pela precipitação de géis coloidais. A fase da alumina formada depende fortemente do pH, podendo obter, por exemplo, a baierita – $\text{Al}(\text{OH})_3$ com precipitação em pH 11 e a pseudoboemita – AlOOH em pH 9^[25]. Possui elevada resistência mecânica, térmica, à abrasão, à corrosão, bom isolamento elétrico e alta dureza^[37,39]. Aluminas porosas atraem grande atenção devido à diversidade de aplicações incluindo refratários, sensores, eletrônica, catálise, materiais de construção,

membranas, etc. Para tal são necessários controles específicos sobre a microestrutura, porosidade, permeabilidade, propriedades mecânicas, etc. ^[40]. Existem muitos métodos de fabricação de aluminas porosas e o método de formação de espuma é o mais comum formando poros fechados. Entretanto, por esse método é difícil produzir canais uniformes e paralelos. O método sol-gel também tem sido utilizado, associado aos métodos tradicionais de formação de espuma, para preparar cerâmicas com canais paralelos ^[41].

As aluminas existem em estruturas metaestáveis, as quais são chamadas de aluminas de transição e são diferenciadas por letras gregas tais como (α , γ , δ , η , θ , κ , ρ , χ) ^[37,42]. Esse polimorfismo pode ser classificado em termos de estrutura do reticulado do oxigênio e da distribuição, dentro desse reticulado, dos íons de alumínio em posições intersticiais tetraédricas ou octaédricas. Na fase α o reticulado dos íons de oxigênio é hexagonal compacto com 2/3 de sítios octaédricos ocupados com cátions de alumínio e nas fases γ , δ , η , θ a estrutura do oxigênio é cúbica de face centrada com os cátions de alumínio presentes em diversas proporções tanto na forma octaédrica quanto na tetraédrica ^[42,43].

Transformações entre as fases da alumina podem ocorrer através da variação da temperatura e esse processo é chamado de transição de fases. Essas transformações podem ocorrer por diversos caminhos quando os hidróxidos são desidratados. A fase α , conhecida como coríndon ou corundum, é a única termodinamicamente estável e é o produto final de todos os caminhos de desidratação do hidróxido ^[37].

A alumina- γ é obtida da calcinação direta da boemita em temperaturas a partir de 400 °C e possui estrutura cúbica que algumas vezes reportada como tetragonal distorcida ^[37]. Possui arranjo cúbico de corpo centrado dos átomos de oxigênio tipo espinélio com os átomos de alumínio em sítios aleatórios octaédricos e tetraédricos. Em temperatura elevada é susceptível de sinterização e converte irreversivelmente para alumina- δ (800 °C), alumina- θ (900 °C) e alumina- α (1050 °C) termodinamicamente estável ^[44]. É normalmente aplicada como abrasivos, isolantes térmicos, aditivos em compósitos ^[37], como adsorventes, como catalisadores e suportes de catalisadores em uma grande variedade de processos ^[45,46]. Entretanto, a maior aplicação da alumina- γ é em catalisadores heterogêneos industriais e automotivos.

Possui área superficial específica em torno de $100 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, porém, quando derivada de géis de boemita possui área superficial entre $150 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ e $230 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ [37].

O desempenho depende em geral da estrutura cristalina e das suas propriedades texturais, como por exemplo, a área superficial. A estrutura de poros também desempenha um papel importante na atividade catalítica. Essas propriedades são fortemente dependentes dos métodos de síntese empregados. Os mais comuns utilizados para obtenção de aluminas de alta área superficial são o método sol-gel e o método de precipitação [19].

Estas aluminas podem ser sintetizadas pela rota sol-gel a qual foi inicialmente desenvolvida por Yoldas na década de 1970. Hoje o processo Yoldas é um dos métodos padrão para a produção de aluminas- γ de alta porosidade, com elevada área superficial específica apresentando valores típicos em torno de $200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ [46].

O processo Yoldas consiste na hidrólise do isopropóxido ou do tri-sec-butóxido de alumínio em grande excesso de água, razão molar $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}(\text{OR})_3$ de 100 a 200, em temperatura de $80 \text{ }^\circ\text{C}$ a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ resultando em hidróxido de alumínio do tipo pseudoboemita $[\text{AlO}(\text{OH})]$ fibrilar com baixa cristalinidade. Hidrólises em temperatura ambiente levam à formação de precipitado amorfo. O segundo passo é a peptização do sol com um ácido inorgânico forte, HNO_3 ou HCl , com razão molar ácido/alcóxido de 0,07 gerando um sol estável. O terceiro passo, a gelificação do sol, é obtido por aquecimento ou por evaporação sob vácuo seguido de secagem e calcinação [45,47,48].

As aluminas de transição tornam-se mais ordenadas com o aumento da temperatura de calcinação tendência que coincide com o aumento da densidade, aumento do tamanho dos cristalitos, com a redução da área superficial e a redução do teor de conteúdo amorfo. Estas características são atribuídas à coalescência dos poros nanoestruturados e dos cristalitos lamelares adjacentes [37].

As aluminas de transição são obtidas pela desidratação de precursores boemita e gibsite com a formação de Al_2O_3 amorfo. A formação da alumina- γ foi observada em temperaturas a partir de $350 \text{ }^\circ\text{C}$ a $400 \text{ }^\circ\text{C}$. Boemita com alta cristalinidade normalmente produz alumina- γ com baixa área superficial, abaixo de $100 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Por

outro lado boemita com baixa cristalinidade ou boemita gelatinosa produz alumina- γ com alta área superficial, tipicamente de $150 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ a $230 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, mas podem exceder a $600 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. O processo sol-gel pode produzir boemita gelatinosa com a formação de alumina- γ de alta área superficial adequado para uso em catalisadores heterogêneos [37]. A Figura 3.4 demonstra as rotas de preparação das aluminas de transição.

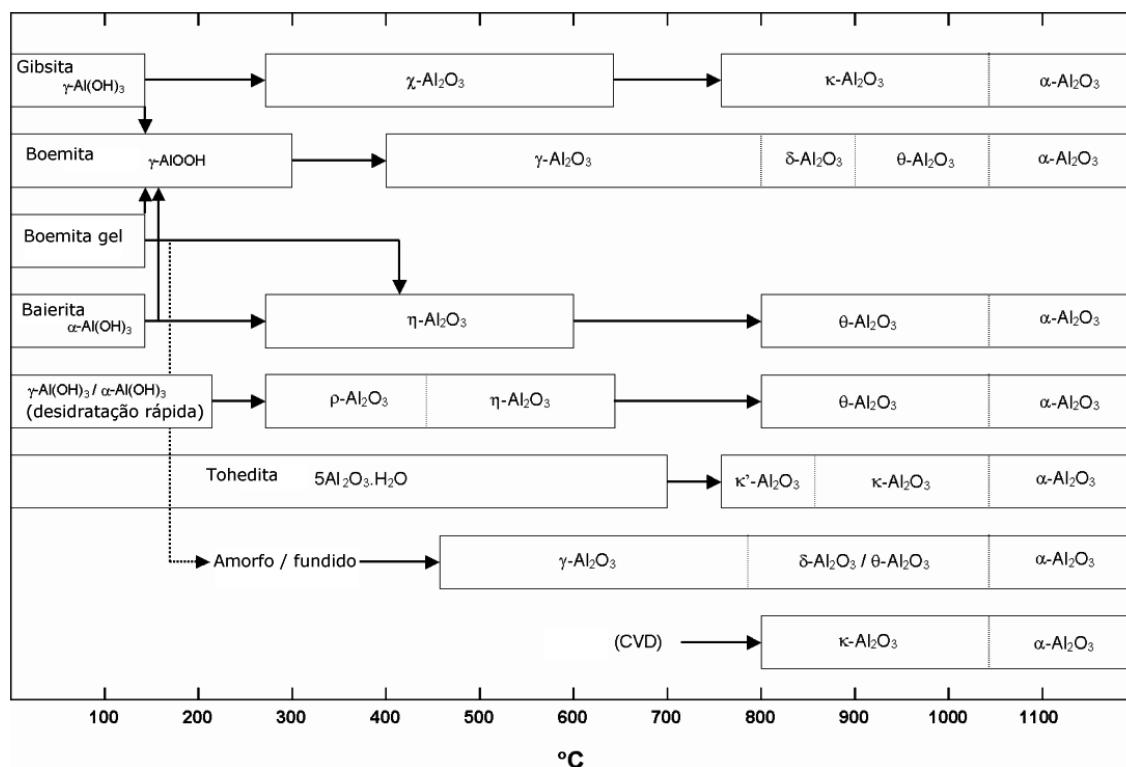


Figura 3.4: Resumo das transformações nas aluminas de transição mediante tratamento térmico. Adapt. de [37]

Aluminas de transição γ , δ e θ também são observadas na nucleação e cristalização durante a deposição de camadas através da deposição de fase vapor de aluminas fundidas [37]. A alumina- χ é normalmente obtida pela desidratação da gibsita. Ela se transforma em alumina- κ em temperaturas entre $650 \text{ }^\circ\text{C}$ e $750 \text{ }^\circ\text{C}$ com transformação final para alumina- α entre $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ e $1100 \text{ }^\circ\text{C}$. São propostas três diferentes estruturas de célula unitária para a alumina- χ , uma com o arranjo dos oxigênios possuindo estrutura cúbica e duas com arranjos hexagonais. Nas hexagonais os cátions de alumínio ocupam posições octaédricas [49].

A escolha pela alumina como substrato do *washcoat* é devido à necessidade de aumento da área superficial da monolita, que possui tipicamente de $2 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ a $4 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

A alumina possui alta área superficial e boa estabilidade térmica sob as condições hidrotermais de exaustão. Na maioria dos estudos é empregada a alumina- γ devido a sua maior área superficial em relação às outras aluminas de transição. A partir de 1000 °C são necessários estabilizantes para prevenir a transformação das aluminas de transição em alumina- α , pois, possuem baixa área superficial abaixo de $10 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ [1].

Aditivos e estabilizantes térmicos são impregnados sobre a alumina- γ ou mesmo são empregadas técnicas de sol-gel para aumentar a estabilidade. A Figura 3.5 demonstra um comparativo entre métodos de síntese e teor de óxido de bário na área superficial de alumina- γ [1].

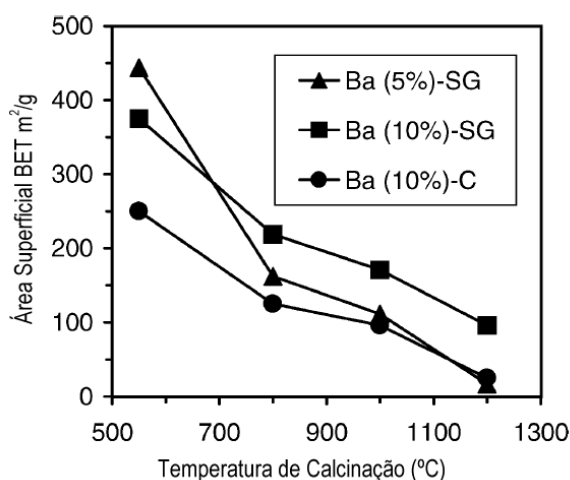


Figura 3.5: Efeitos do método de síntese e teor de BaO na estabilidade da área superficial da alumina. SG = sol-gel, C = co-precipitação. Adapt. de [1].

A efetividade de cada dopante na estabilização da alumina é difícil de predeterminar, pois, existem vários fatores envolvidos na síntese. O CeO_2 é utilizado como estabilizante térmico da alumina pela formação do CeAlO_3 e esse efeito é maior quando a espécie Ce^{3+} é distribuída pela superfície da Al_2O_3 . O uso do ZrO_2 também é mostrado pela habilidade do óxido de se esparramar sobre a alumina e formar óxidos mistos [1].

A rota sol-gel é um método interessante de produção de materiais cerâmicos, pois, apresenta maior estabilidade térmica e maior homogeneidade devido à mistura molecular dos materiais utilizados e à formação de ligações metal-oxigênio-metal (M-O-M) [33,35,36].

As transformações na estrutura durante a transição do sol para o gel mostraram que a hidrólise e condensação em temperaturas de 100 °C levam a formação de polímeros de alto peso molecular contendo unicamente alumínio em sítio de coordenação octaédrica. Em temperaturas de 80 °C leva a formação de espécies de alumínio com coordenação tetraédrica sob sítios octaédricos e a gelificação em temperatura de 20 °C leva a formação do alumínio tetraédrico atribuído ao íon “alumínio 13”^[45].

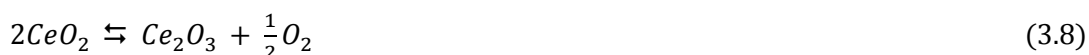
Kureti e Weisweiler^[45] descreveram a formação de aluminas com área superficial de 285 m²g⁻¹ através da dissolução do tri-sec-butóxido de alumínio em acetona, hidrolisado por solução aquosa de NaCl. Dresser e coautores^[47] obtiveram vários tipos de aluminas utilizando o tri-sec-butóxido de alumínio em solução de nitrato de alumínio, com diferentes razões molares de NO₃⁻/Al e com diferentes temperaturas de tratamento térmico.

Óxidos mistos CeO₂-ZrO₂

Céria (óxido de cério) e materiais contendo céria possuem diversas aplicações, tais como, absorvedores de radiação ultravioleta em protetores solares, óxidos em células a combustível, catalisadores automotivos, eletrodos em sensores, supercondutores usados em alta temperatura, fotocatalise, materiais luminescentes, etc.^[50,51]. Em processos catalíticos são utilizados devido as suas características superficiais de oxirredução e sítios ácido-base. Um meio de aumentar a estabilidade térmica da estrutura da céria é a através da associação com outros elementos formando soluções solidas. Esses elementos dopantes são o alumínio, silício, lantânio, ítrio, háfnio, gadolínio e zircônio. Entretanto o dopante mais eficiente, aumentando a estabilidade térmica, propriedades redox, armazenamento de oxigênio e conseqüentemente as propriedades catalíticas, é o sistema Ce-Zr-O^[52]. Nos catalisadores automotivos têm sido largamente utilizados desde os anos 80 devido á sua capacidade de armazenamento de oxigênio (usualmente definido pela sigla OSC – *oxygen storage capacity*), promoção da dispersão dos metais nobres, aumento da estabilidade térmica da alumina e aumento da atividade catalítica na interface metal-suporte^[14,31,53-57]. Uma das características mais notáveis dos catalisadores de três vias é o uso de materiais

com capacidade de armazenamento de oxigênio sendo esse um parâmetro chave na avaliação de desempenho dos catalisadores. Ao contrário da capacidade estática ou teórica de armazenamento de oxigênio, a mobilidade dinâmica ou a capacidade de difusão do oxigênio estão mais intimamente relacionadas com a quantidade e a disponibilidade de oxigênio durante em uma reação de catálise^[53].

Em condições de excesso de oxigênio nos gases de exaustão ocorre a oxidação do Ce_2O_3 (Ce^{3+}) para o CeO_2 (Ce^{4+}) com incorporação de oxigênio na rede cristalina. Em condições de falta de oxigênio ocorre a redução do CeO_2 (Ce^{4+}) para o Ce_2O_3 (Ce^{3+}) com a liberação de oxigênio. Estas reações químicas são demonstradas de forma bastante simplificada na Equação 3.8^[58-60].



O aumento do OSC no catalisador possibilita a ampliação da janela de trabalho do A/F no motor sem causar alterações na estequiometria da conversão dos gases aumentando a eficiência global dos catalisadores automotivos. Outro ponto importante são que as vacâncias de oxigênio associadas à céria reduzida nas proximidades dos metais nobres são apontadas como promotoras de sítios para a conversão dos NOx e do CO^[34,60]. O CeO_2 tem estrutura cúbica em que os íons cério nos vértices do cubo coordenam oito ânions de oxigênio. O oxigênio é tetraédrico e está rodeado por quatro cátions de cério. A Figura 3.6 apresenta uma visão esquemática da estrutura do CeO_2 ^[51,61].

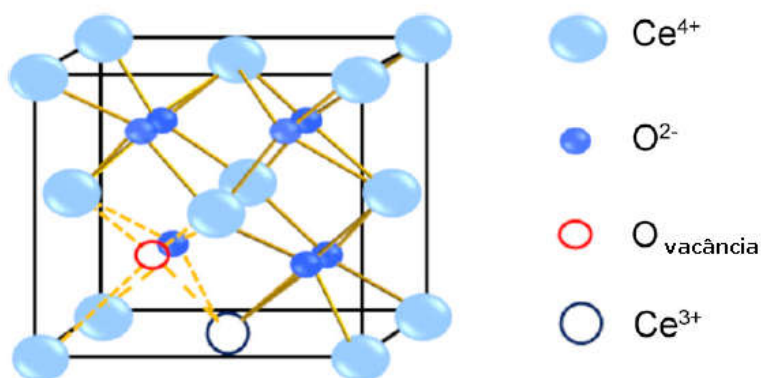


Figura 3.6: Representação esquemática da estrutura cúbica do CeO_2 . O Ce^{3+} é formado após a remoção do átomo de oxigênio do interior da céria. Adapt. de [51,61].

Um grande problema relacionado ao emprego do óxido de cério é sua desativação devido à sinterização [54,56,57] e a formação de CeAlO_3 [34,59] em temperaturas moderadas (acima de 350 °C) reduzindo assim o OSC. Durante muitos anos a dopagem do óxido de cério com outros óxidos, como os de gálio e lantânio, foi estudada como estabilizante térmico [34]. Um bom exemplo foi a incorporação do óxido de zircônio, através da formação de uma solução sólida com o óxido de cério, que aumentou significativamente a estabilidade térmica mantendo um alto valor de OSC [34,50,59,62,57], através da inibição das interações entre a céria e a alumina [59], mesmo quando submetidos à temperaturas acima de 950 °C [54]. Outras vantagens associadas ao uso da solução sólida com os óxidos de cério e zircônio estão relacionadas ao aumento da mobilidade do oxigênio e aumento da área superficial [58-60,63-66], ao efeito sinérgico com os metais nobres aumentando a estabilidade da dispersão sobre o substrato [34]. A introdução do Zr^{4+} na rede do CeO_2 aumenta a formação de defeitos estruturais os quais são responsáveis pelo aumento das propriedades de redução e aumentam a capacidade de armazenamento de oxigênio [67].

A partir de 1995 os óxidos mistos de cério e zircônio ($\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$) foram gradualmente introduzidos nos catalisadores automotivos como materiais para aumentar a OSC em substituição do óxido puro de cério. Claramente houve uma melhoria significativa de OCS e área superficial com a inserção do ZrO_2 na rede cristalina do CeO_2 [1,63]. A solução sólida $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ é atualmente o aditivo mais importante do *washcoat* dos TWC [14,50].

Segundo Liota e colaboradores [50] o teor ótimo da solução sólida de $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ como promotor de OSC em catalisadores automotivos é em torno de 60 % a 70 % de CeO_2 , porém, na prática o fenômeno é muito mais complexo. É mostrada na Figura 3.7 uma visão simplificada do comportamento da área superficial e do OSC em função da razão molar de $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$. Vários outros estudos realizados apontam para composição ideal quando a razão molar está em torno de 0,5 a 0,6 de CeO_2 . Dependendo do método de preparação, da morfologia, da área superficial e distribuição de poros esses valores podem mudar. Para as reações de catálise elevadas áreas superficiais são favoráveis, pois, os processos de oxirredução são fenômenos que ocorrem na superfície.

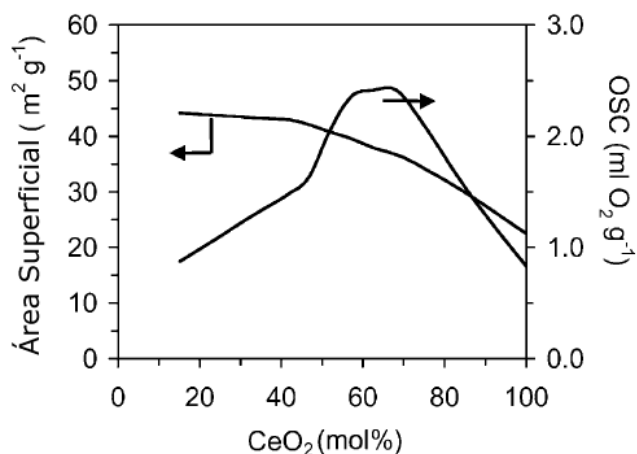


Figura 3.7: Efeitos do teor de CeO₂ na estabilidade da área superficial e na capacidade de armazenamento de oxigênio em solução sólida de CeO₂-ZrO₂. Adapt. de [50].

O aumento na estabilidade térmica através do uso da solução sólida de Ce-Zr em relação ao Al₂O₃ foi demonstrado [60] através da preparação do Ce_{0,6}Zr_{0,4}O₂ (10 %) adicionada à Al₂O_{3-δ} (90 %). A utilização da solução sólida Ce-Zr produziu, além de prevenir a síntese da Al₂O_{3-δ} em Al₂O_{3-α} a uma temperatura de 1000 °C, maiores resultados de área superficial. Os resultados de tamanho de partícula da Al₂O_{3-δ} também apresentam resultados muito satisfatórios com valores de 5 nm das amostras incorporadas com a solução Ce/Zr contra 90 nm daquelas não incorporadas.

Os óxidos mistos Ce-Zr possuem estrutura cristalina de acordo com o teor da solução sólida. De 0 % a 20 % de céria a estrutura predominante é a monoclinica, de 20 % até 80 % é tetragonal e acima de 80 % é cúbica [67]. Nakatani e colaboradores [58] produziram várias razões molares de cério e zircônio (de 0 % de cério até 100 % cério) formando o composto Ce_xZr_{1-x}O₂, onde x é a razão molar do cério, a partir de soluções aquosas de seus respectivos nitratos. Os resultados obtidos na difração de raios X demonstraram a redução do ZrO₂ monoclinico e aumento do teor de ZrO₂ tetragonal metaestável em função do aumento do teor molar do cério. A área superficial BET apresentou maiores valores na razão molar de 30 % e de 80 % sendo aproximadamente o dobro dos valores encontrados para os dois óxidos isoladamente. As medidas realizadas para se avaliar a capacidade de armazenamento de oxigênio demonstram uma curva com máximos na razão molar de 30 % a 40 %, com valores superiores a 350 μmolg⁻¹, sendo zero para o ZrO₂ puro e 150 μmolg⁻¹ para o CeO₂ puro como, mostrado na Figura 3.8.

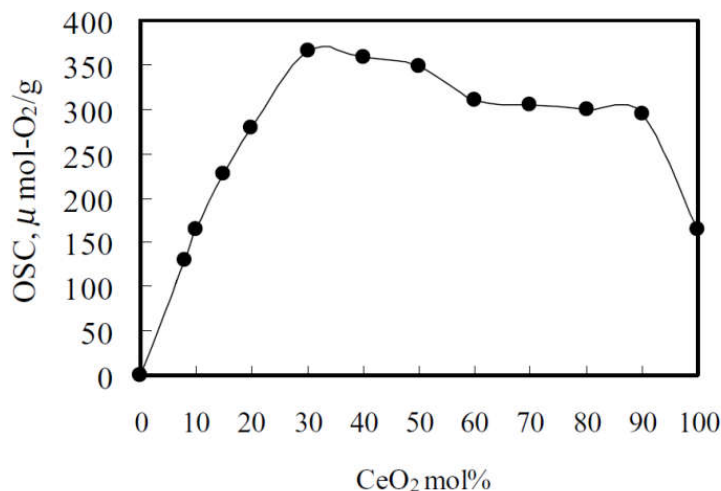


Figura 3.8: Efeitos do teor de CeO₂ na OSC. Adapt. de [58].

Guo e colaboradores^[31] prepararam os óxidos Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ e Ce_{0,62}Zr_{0,38}O₂ a partir de soluções aquosas dos seus nitratos. Os resultados obtidos na difração de raios X para amostras tratadas a diferentes temperaturas mostram estrutura cúbica e demonstram boa homogeneidade estrutural e alta estabilidade térmica. Os resultados da amostra Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ mostram área superficial BET superior àquelas obtidas para a amostra Ce_{0,62}Zr_{0,38}O₂, 133 m²g⁻¹ e 106 m²g⁻¹ respectivamente.

Diversas são as literaturas que descrevem as propriedades de capacidade de armazenamento de oxigênio de materiais e de nanomateriais a base de óxidos de cério^[51,61,68-72] e os benefícios da incorporação da zircônia^[67,73-80] formando os óxidos mistos Ce-Zr, tanto produzidos por rotas convencionais, quanto por método sol-gel e usados como substratos em processos de catálise para sistemas de exaustão automotiva. A incorporação de cério e zircônio na matriz da alumina através de técnicas sol-gel pode aumentar a dispersão desses óxidos e aumentar a estabilidade térmica da alumina^[32].

Bário, Lantânio e outros aditivos

A adição de 5 % de bário em catalisadores a base de Pd/Al₂O₃ demonstra significativo aumento na eficiência da conversão dos poluentes NO_x, CO e HC em diversas razões

A/F e na estabilidade térmica do catalisador, com o aumento da temperatura inicial de decomposição em quase 10 %. Outros elementos, como o estrôncio e o lantânio também demonstram maior eficiência de conversão e de estabilidade térmica, entretanto o bário se mostrou mais eficiente que os demais^[81]. A adição de La_2O_3 foi apontada como benéfica, através da significativa redução da temperatura de *light-off* (T_{50}) dos gases contendo CO, HCs e NO em estudos com os óxidos mistos $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ e $\text{Ce}_{0,62}\text{Zr}_{0,38}\text{O}_2$ ^[31]. A adição de lantânio ao catalisador $\text{Pd}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ aumenta a atividade na redução do NO formando o sistema $\text{Pd}/\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ^[18].

Metais Nobres (Platina, Ródio e Paládio)

A atividade catalítica de conversão dos gases de exaustão ocorre devido aos metais nobres, por isso, eles representam a componente chave no desempenho dos catalisadores automotivos. No início da aplicação dos catalisadores era usada apenas a platina e o ródio. Com o avanço do controle no processo de injeção de combustível (controle eletrônico do A/F) e com a necessidade de aumento conversão do NO_x , o ródio passou a ser utilizado na formulação do *washcoat* a partir de meados dos anos 90. A Figura 3.9 mostra os efeitos da proporção de metais utilizados na formulação sobre o *light-off*^[1].

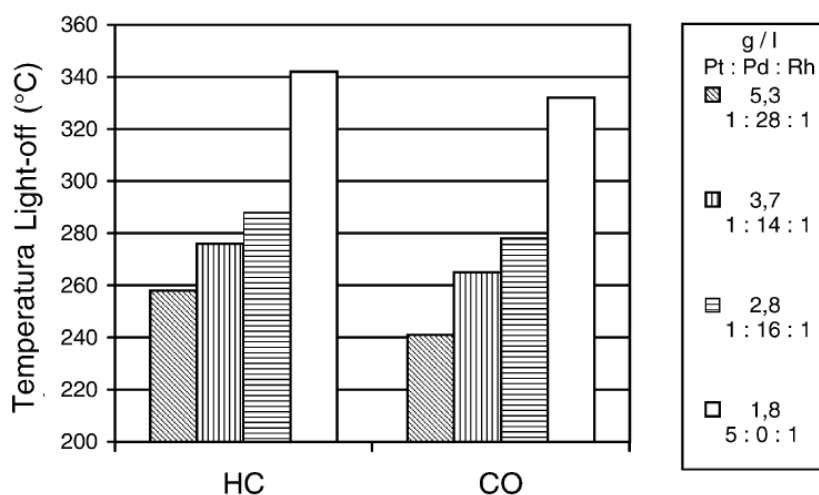


Figura 3.9: Efeito da concentração de metais nobres na temperatura de light-off.

3.4. O processo Sol-gel

3.4.1. Introdução

O processo sol-gel foi utilizado industrialmente pela primeira vez em 1939 pela Schott Glass para a deposição de filmes finos de óxidos sobre vidros. Nesta mesma época foi demonstrada a existência do esqueleto rígido no interior dos géis podendo ser preparados materiais com até 95% de porosidade. No final dos anos 60 foi demonstrada a viabilidade de se preparar vidros multicomponentes controlando-se a taxa de hidrólise e condensação de alcóxidos durante a transição sol-gel. No final década de 70 diversos pesquisadores aplicaram a técnica sol-gel para a produção de monólitos de sílica usados como formas para a obtenção de fibras óticas ^[82].

O termo “sol” é usado para solução com dispersão estável de partículas coloidais, ou seja, com dimensões abaixo de aproximadamente 100 nm ^[82,83], onde a força gravitacional é desprezível e ocorre a predominância das interações intermoleculares fracas, tais como as de van der Waals ^[83]. O termo “gel” é definido como um sistema de estrutura rígida composta por partículas coloidais formando um agregado de partículas primárias interconectadas (gel coloidal) ou composta pela interação de cadeias poliméricas (gel polimérico) que imobiliza e envolve a fase líquida dentro de seus interstícios ^[48,82,84]. O gel polimérico ocorre quando uma verdadeira rede interconectada de óxidos é formada pela polimerização inorgânica em meio líquido e o coloidal é formado pela concentração da solução coloidal, sem a formação da rede interconectada ^[83,85].

A transição sol-gel ocorre quando uma solução ou suspensão coloidal se transforma em um gel por meio das ligações cruzadas entre as partículas ou espécies moleculares com a formação de um reticulado sólido tridimensional. O material viscoso inicial começa a adquirir um caráter elástico com a estrutura ainda aberta e impregnada da fase líquida ^[82].

O processo sol-gel pode então ser definido como uma progressiva síntese de materiais inorgânicos ou híbridos através da hidrólise e condensação em meio líquido de precursores moleculares, normalmente sais de íons metálicos e metalorgânicos ou

alcóxidos metálicos, seguidos pela gelificação do sol e a posterior remoção do solvente ^[16,86]. Utiliza precursores inorgânicos ou metalorgânicos que quando em presença de água os precursores são hidrolisados (sol) e condensados (gel) através da formação de ligações tridimensionais e agrupamentos entre as partículas do sol por meio de ligações M-O-M (metal-oxigênio-metal) ^[48,84,87,88].

O interesse pela técnica sol-gel surgiu em meados do século XIX, porém, apresentavam longo tempo de secagem, em torno de um ano, o que gerou pouco interesse nos estudos iniciais. A partir do ano de 1950 as pesquisas envolvendo o processo sol-gel tiveram crescimento devido à síntese de várias composições de óxidos de alumínio, silício, titânio, zircônio e posteriormente de ferro, bário, cério, cromo, entre outros. Já nos anos 80 teve crescimento acentuado, devido às propriedades singulares obtidas nos materiais, com estudos na formação de sílica gel (SiO₂). Também foram pesquisadas as combinações de SiO₂ com outros materiais formando óxidos mistos e óxidos dopados ^[84]. São várias as vantagens associadas a esse processo se comparado aos processos tradicionais de obtenção de materiais cerâmicos. As maiores delas são a baixa temperatura de síntese, a elevada pureza e alta homogeneidade mesmo em sistemas multicomponentes e as propriedades reológicas do gel que permitem a produção de fibras, filmes e compósitos. Uma propriedade única desse processo é a possibilidade de se obter o produto final partindo dos precursores por diversas rotas permitindo o melhor controle de todo o processo com a produção de materiais com propriedades ajustadas ^[18,32,84,88].

A classe de material mais utilizada nas pesquisas com o método sol-gel são os alcóxidos (compostos metalorgânicos). Possuem um radical orgânico oxigenado ligado a um átomo metálico com ligações carbono-oxigênio-metal. São representados normalmente pela fórmula M-(OR)_z, onde "M" representa um metal ou um semimetal, o "O" é o oxigênio, o "R" um radical orgânico e o "z" a valência do metal ou semimetal ^[48,87,88,89]. Os principais alcóxidos utilizados nas rotas sol-gel são os dos elementos silício, alumínio, zircônio e titânio ^[48,90]. Diferentemente dos metalorgânicos os organometálicos são compostos que possuem um átomo de carbono ligado diretamente ao metal e são representados pela fórmula geral R₁-M-R₂ ^[48,89,91].

Os alcóxidos são os materiais normalmente utilizados para a formação de géis poliméricos, entretanto a simples hidrólise e/ou calcinação gera pós finamente

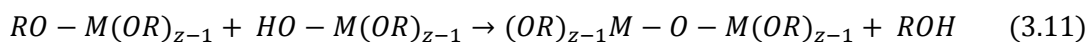
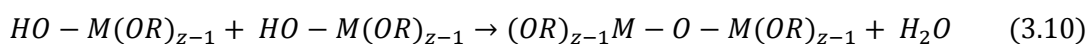
divididos. Somente quando espécies solúveis polimerizáveis estão presentes a polimerização e gelificação podem ocorrer. Nos sistemas coloidais a concentração dos eletrólitos controla o volume de gelificação influenciando a capacidade de o gel permanecer monolítico durante secagem e o tamanho dos poros é controlado pelos espaços vazios no empacotamento das partículas. No sistema polimérico o volume do gel é ligado ao grau da polimerização, ou seja, ligado às condições de hidrólise e condensação e o tamanho dos poros é controlado pela rede reticular formada. De um modo geral os poros formados estão na faixa de 0,5 nm a 50 nm dependendo de fatores adicionais, por exemplo, a adição de aditivos e de tratamentos térmicos^[83,85].

O uso de alcóxidos como precursores nas sínteses é muito comum devido à sua hidrólise imediata em presença de água com a formação de uma molécula de álcool, conforme mostrado na reação da Equação 3.9^[48,87,89,82].



Os grupos alcóxidos mais utilizados são o metóxi (OCH₃), o etóxi (OCH₂CH₃), o n-propóxi (O(CH₂)₂CH₃) e o sec-butóxi (H₃COCHCH₂CH₃)^[90].

A reação de hidrólise pode ser completa ou parcial, dependendo da quantidade de água e de catalisador presente. Uma molécula parcialmente hidrolisada pode reagir com outra molécula de alcóxido, ou duas moléculas parcialmente hidrolisadas podem ligar-se entre si, liberando uma pequena molécula, que pode ser a água ou um álcool, conforme mostrado na Equação 3.10 e na Equação 3.11^[48,90].



A reação de condensação em cadeia, com ligações cruzadas entre as espécies, origina uma polimerização tridimensional inorgânica. Cada unidade é chamada de monômero e uma espécie intermediária pode ser chamada de oligômero. O número de ligações que cada monômero pode formar é chamado de funcionalidade (f). Os óxidos monoméricos possuem funcionalidade típica igual a 2, 3 ou 4. Quando $f > 2$ os

monômeros formam ligações randômicas, formando estruturas fractais. Em sistemas não exclusivamente aquosos, por exemplo, solução constituída de água, álcool e alcóxido, a solubilidade da fase sólida é limitada e deste modo a condensação é virtualmente irreversível. Conseqüentemente, as ligações aleatórias formadas não podem obter o equilíbrio estrutural gerando estruturas poliméricas fractais. Diferentemente nos sistemas onde a fase sólida é parcialmente solúvel no solvente ocorre o equilíbrio estrutural da fase sólida através da dissolução e reprecipitação^[48]. A Equação 3.12 e a Figura e 3.10 ilustram uma reação de condensação em cadeia entre moléculas de alcóxidos hidrolisados.

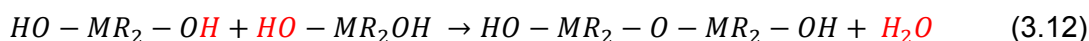


Figura 3.10: Reação de condensação com formação de um dímero. Adapt. de [48].

Se o polímero formado obtiver dimensões macroscópicas e se estender através da solução, é obtido o gel. O ponto de gel é o tempo necessário para a última ligação da macromolécula se formar. O processo de gelificação também pode ocorrer durante a rápida evaporação do solvente como ocorre durante o processo de formação de filmes e fibras. Após o ponto de gel e anterior à evaporação total do solvente, ocorre o período chamado de envelhecimento onde podem ocorrer alterações estruturais e de propriedades do sólido, aumento das ligações cruzadas, dissolução e reprecipitação, atração e repulsão de partículas.

A atração das partículas do gel causando contração da rede e a expulsão do líquido do interior dos poros é conhecida como sinérese. Durante a sinérese e secagem ocorre a deformação da estrutura do esqueleto sólido e o transporte do líquido através dos poros. Se o processo de secagem por evaporação acontece em condições normais de temperatura e pressão, o aumento da pressão capilar dentro dos poros causa uma extrema contração da rede do gel, reduzindo o volume em até 10 vezes e o material resultante é chamado de xerogel. Caso essa secagem ocorra em pressões e temperaturas elevadas, processo conhecido como secagem supercrítica ou hipercrítica, a pressão capilar existente é irrelevante, pois, não existe interface entre o

líquido e o vapor e a contração do gel é mínima. O material resultante é denominado aerogel. Ambas secagens são utilizados na preparação de cerâmicas densas e porosas de elevada área superficial. A maioria dos géis formados tem estrutura amorfa, mas, muitos se cristalizam sob aquecimento durante a secagem. Esses géis podem ser aplicados como filmes sobre substratos diversos ou densificados com materiais cerâmicos particulados ou ainda monolíticos após envelhecimento e secagem ^[48].

Uma das aplicações mais importantes dos materiais obtidos via sol-gel é a obtenção de filmes finos depositados sobre um suporte ^[48]. Vários são os potenciais dessas aplicações, como por exemplo, o aumento da resistência à corrosão através da deposição de filmes finos de alumina, titânia, sílica, magnésia depositados sobre metais ^[92,93,94,95] ou mesmos a obtenção de membranas inorgânicas para separação gasosa ^[17,85,96,97]. Aplicações ambientalmente amigáveis também podem ser obtidas como a incorporação de compostos de chumbo dentro de matrizes de sílica ^[98].

A rota sol-gel também é considerada, utilizando precursores de elementos de terras raras, como o processo mais promissor para obtenção de materiais para aplicações óticas, revestimentos antirreflexo, laser, células solares e materiais fotocromicos ^[99]. A elevada resistência térmica e mecânica associada ao controle geométrico da rede de poros em escalas nanométricas são fatores que tornam o método sol-gel adequado ao uso de membranas inorgânicas para aplicações industriais ^[17,97]. Também tem sido reconhecida como uma rota interessante para a produção de materiais para catálise heterogênea, com vantagens significativas sobre outros métodos devido à homogeneidade, ao controle morfológico e estrutural dos produtos obtidos ^[50].

Para melhor controle dos processos de secagem podem ser adicionadas substâncias (aditivos) com finalidade de reduzir tempos de etapas do processo de síntese e minimizar, ou mesmo eliminar, o aparecimento de trincas nos filmes formados. Os aditivos de secagem mais utilizados possuem amina da sua estrutura molecular, como a formamida ^[100] e a N,N-dimetilformamida ^[97], que também aumenta significativamente a área superficial e a resistência térmica da estrutura de poros. Outros tipos de aditivos também podem ser utilizados como é o caso do álcool polivinílico, PVA, que é utilizado como ligante na hidrólise ^[101].

O processo sol-gel permite a obtenção de materiais com propriedades únicas sendo umas das propriedades mais importantes a elevada porosidade de até 70 %. Outra característica de elevada relevância é o controle estrutural para uma mesma composição química obtendo uma ampla faixa de propriedades^[17].

A estrutura de poros da matriz final e sua área superficial são resultantes do controle da hidrólise e condensação, da razão entre água e do alcóxido, do pH, da adição de elementos ou aditivos orgânicos^[90]. As variáveis mais importantes no controle da cinética de hidrólise e condensação são a temperatura, a natureza ácida ou básica do eletrólito ou adição de catalisador ácido ou básico (pH), a concentração do eletrólito (razão molar H₂O/precursor), natureza do solvente e tipo de precursor^[84,100]. A evolução cronológica do processo sol-gel pode ser descrita em três estágios^[89]:

- Uso de colóides e componentes metalorgânicos como precursores;
- Formação de partículas ou cadeias;
- Modificação das propriedades do material através de variação na estrutura molecular.

A influencia do pH no processo sol-gel de materiais de sílica em soluções aquosas impactando sobre valores de área superficial específica, volume e diâmetro de poros e conectividade foi mostrada por Vasconcelos^[102].

3.4.2. Sol-gel com alcóxidos de alumínio

A constatação que a hidrólise e condensação de alcóxidos de alumínio poderiam formar géis monolíticos de alumina, realizada por Yoldas, foi a maior responsável pelas pesquisas de sol-gel de aluminas até os dias de hoje. O processo Yoldas é o método mais utilizado para formar géis monolíticos de alumina a partir de precursores alcóxidos de alumínio, Al(OR)₃, normalmente o tri-sec-butóxido de alumínio^[48] de fórmula C₁₂H₂₇AlO₃ ou Al(OC₄H₉)₃. A Figura 3.15 mostra a fórmula estrutural do tri-sec-butóxido de alumínio.

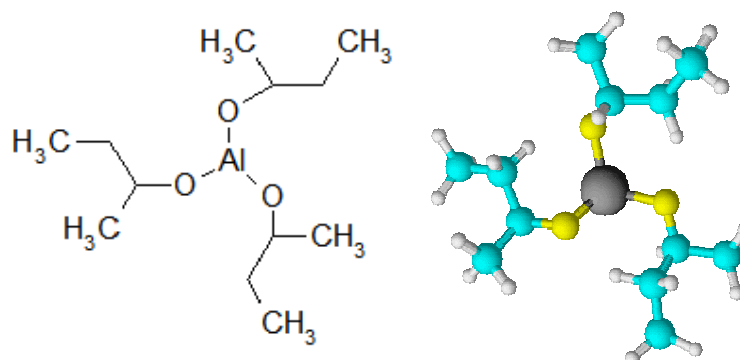


Figura 3.11 - Fórmula estrutural do tri-sec-butóxido de alumínio.

Alcóxidos de alumínio são prontamente hidrolisados em água produzindo o mono-hidróxido ou tri-hidróxido de alumínio. Apenas o mono-hidróxido pode ser peptizado em um gel transparente e quando certas condições são satisfeitas esse gel pode formar aluminas monolíticas quando calcinados. O primeiro passo para a formação do gel é a concentração do sol onde as partículas coloidais passam de um movimento transitório a um movimento oscilatório formando assim o gel. Em muitos casos a adição de um eletrólito, a hidratação e o envelhecimento também podem levar a formação de um gel sem a evaporação do sol. A transformação do sol em gel não apresenta variação nas propriedades da solução, entretanto, a viscosidade muda sensivelmente em um pequeno intervalo de tempo e essa alteração é muitas vezes utilizada como sinal de gelificação. Durante a secagem o gel reduz de tamanho pela evaporação do solvente formando um gel transparente e sem poros. Em seguida essa estrutura já bastante rígida permanece do mesmo tamanho e o restante do solvente ainda presente no gel evapora formando os poros. O material resultante tem composição química próxima do mono-hidróxido de alumínio $\text{AlO}(\text{OH})$ com mais de 60 % de poros^[103].

A hidrólise do alcóxido em água, à temperatura ambiente, forma precipitado amorfo que é convertido lentamente (> 24 h) em baierita $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ através de redissolução e recristalização. A gelificação é alcançada pela concentração do sol, através de evaporação ou ebulição do solvente. A razão mínima observada entre o ácido e o alcóxido, $\text{HNO}_3/\text{Al}(\text{OR})_3$, para a peptização de alcóxidos de alumínio é de 0,07. A condensação ocorre entre as hidroxilas e necessita da remoção de um próton da água ou da hidroxila, assim a reação é favorecida pelo aumento do pH e, conseqüentemente, a área superficial aumenta em uma faixa de pH entre 4 e 6^[48].

Variações de temperatura, na razão de água e na razão de ácido, geram alterações microestruturais no xerogel formado. As principais diferenças de comportamento da hidrólise e condensação em alcóxidos, em relação aos precursores inorgânicos, são que os monômeros não hidrolisados se associam para formar oligômeros através da alcoxolação e os ligantes OR devem ser substituídos por ligantes OH para a condensação prosseguir, logo, a funcionalidade da condensação pode ser reduzida reduzindo a quantidade de água. A extensão da oligomerização é influenciada pelo efeito estérico do ligante. Grupos OR secundários ou terciários, ou seja, o carbono ligado diretamente ao oxigênio é secundário $[O-CH(R)_2]$ ou terciário $[O-C(R)_3]$, favorecem a coordenação tetraédrica do átomo do alumínio ($N = 4$) e impede a coordenação octaédrica ($N = 5$ ou $N = 6$). Quando o grupo OR é primário $[O-CH_2(R)]$ favorece a coordenação octaédrica ($N = 6$). A Figura 3.12 demonstra exemplos de oligômeros de acordo com a coordenação do átomo de alumínio^[48].

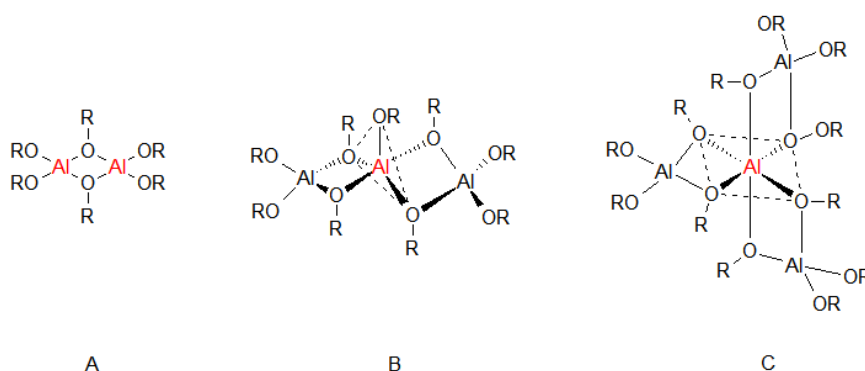


Figura 3.12 - Exemplos de oligômeros para as coordenações: A) $N = 4$; B) $N = 5$; C) $N = 6$.

Para metais coordenativamente saturados a hidrólise e a condensação ocorrem por substituição nucleofílica, mas que engloba uma etapa intermediária de adição nucleofílica com transferência de próton do nucleófilo para o grupo retirante seguido da liberação de um álcool (alcoxolação) ou água (oxolação)^[48]. A Figura 3.13 representa uma reação de hidrólise, a Figura 3.14 uma reação de alcoxolação e a Figura 3.15 uma reação de oxolação de alcóxidos metálicos através da reação de substituição nucleofílica^[48,89,82].

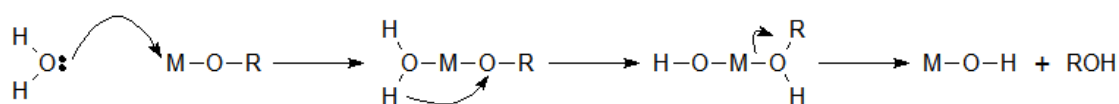


Figura 3.13: Representação da reação de hidrólise do alcóxido.

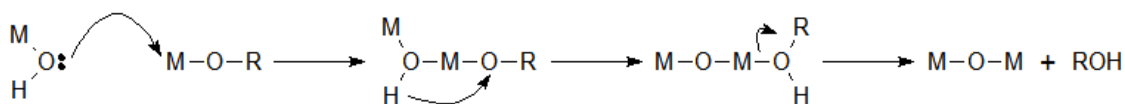


Figura 3.14: Representação da reação de alcoxilação do alcóxido.

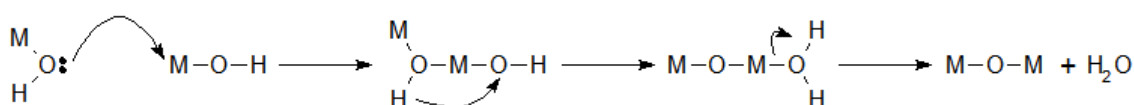


Figura 3.15: Representação da reação de oxolação do alcóxido.

Quando dois átomos se combinam formando uma ligação química ocorre a transferência de cargas e cada átomo adquire uma carga parcial negativa ou positiva. É utilizada a letra “ δ ” para referenciar a carga parcial do átomo. A transferência de elétrons termina quando a eletronegatividade deles se iguala à eletronegatividade média. Esses processos de hidrólise, alcoxilação e oxolação por meio da substituição nucleofílica são favorecidos quando a carga parcial do oxigênio é muito menor que zero, $\delta(O) \ll 0$, a carga parcial do metal é muito maior que zero, $\delta(M) \gg 0$ e a carga parcial da água ou do produto ROH é positiva, $\delta(H_2O)$ ou $\delta(ROH) > 0$. Como os estados de transição das reações envolvem, além dos mecanismos de associação, a transferência de próton a cinética da reação é amplamente aumentada pela extensão da insaturação do metal e pelo aumento da acidez (redução do pH). As reações de hidrólise e condensação e conseqüentemente os produtos formados são fortemente influenciadas pelo tipo de catalisador, ácido ou base, utilizado. Condições ácidas protonam os radicais OR ou ligantes OH dos alcóxidos, criando assim bons grupos retirantes, aumentando a cinética da reação de hidrólise devido à eliminação da etapa de transferência de próton, produzindo cadeias mais extensas e menos ramificadas. As bases produzem fortes nucleófilos através da desprotonação do ligante hidróxido (OH) dos alcóxidos hidrolisados ou da água, aumentando a cinética das reações de condensação, gerando cadeias menos extensas e mais ramificadas ^[48].

Em condições neutras de síntese também é esperado que tanto a hidrólise quanto a condensação de alcóxidos de alumínio ocorram por substituição nucleofílica com a

eliminação de água ou álcool, assim como nos alcóxidos dos metais de transição. A Figura 3.16 demonstra a reação de hidrólise do tri-*sec*-butóxido de alumínio através da reação de substituição nucleofílica. O primeiro passo é o ataque nucleofílico do par de elétrons livres da água sobre o átomo de alumínio (\rightarrow) seguido pela transferência do próton da água para o radical (\rightarrow) e a eliminação do grupo retirante, neste exemplo o *sec*-butanol (\rightarrow)^[48].

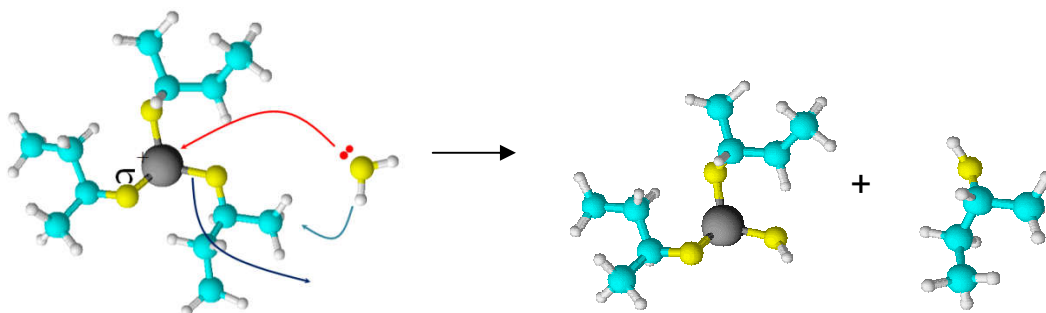


Figura 3.16: Representação da hidrólise do tri-*sec*-butóxido de alumínio através de substituição nucleofílica. Adap. de [48].

A Figura 3.17 demonstra a reação de condensação por alcoxolação. O primeiro passo é o ataque nucleofílico do par de elétrons livres do alcóxido mono-hidrolisado sobre o átomo de alumínio do alcóxido não hidrolisado (\rightarrow) seguido pela transferência do próton para o grupo retirante (\rightarrow) e a eliminação do grupo retirante *sec*-butanol (\rightarrow).

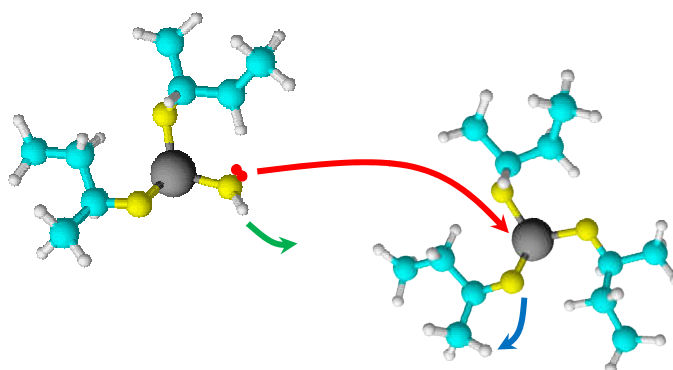


Figura 3.17: Representação da alcoxolação do tri-*sec*-butóxido de alumínio através da substituição nucleofílica. Adap. de [48].

A Figura 3.18 demonstra a reação de condensação por oxolação. O primeiro passo é o ataque nucleofílico do par de elétrons livres do alcóxido mono-hidrolisado sobre o átomo de alumínio de outro alcóxido mono-hidrolisado (\rightarrow) seguido pela transferência do próton de um hidróxido para o hidróxido da outra molécula (\rightarrow) e a eliminação do grupo retirante, a água (\rightarrow).

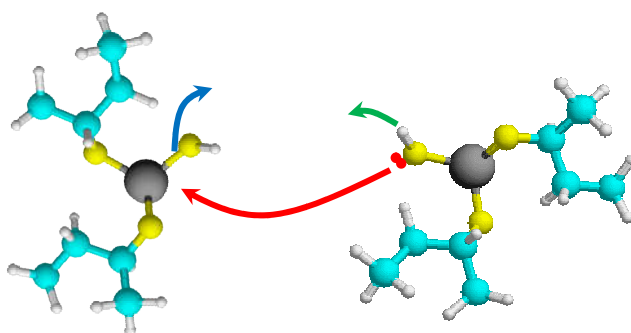


Figura 3.18: Representação da oxolação do tri-sec-butóxido de alumínio através da substituição nucleofílica. Adap. de [48].

A Figura 3.19 demonstra a formação do produto da condensação, via oxolação, entre duas moléculas mono-hidrolisadas do tri-sec-butóxido de alumínio.

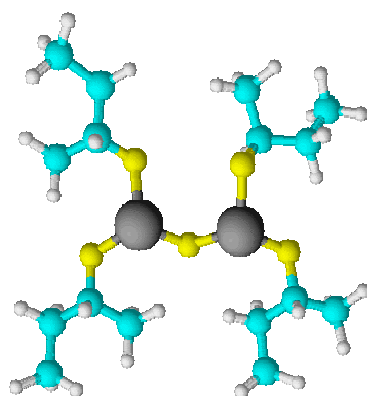


Figura 3.19: Produto de condensação de duas moléculas mono-hidrolisadas do tri-sec-butóxido de alumínio. Adap. de [48].

Outros fatores que afetam as reações de policondensação hidrolítica dos alcóxidos metálicos são a separação molecular entre as espécies, as razões molares, o meio de reação e a temperatura. Cada um desses parâmetros afeta a estrutura da rede produzindo polímeros lineares, cíclicos, ramificados e com diferentes ligações e

tamanhos terminais. Os grupos terminais podem ser removidos através do aquecimento do material formando então óxidos. Durante esse processo as forças envolvidas nas reações provocam a sinterização ou densificação que refletem na redução da área superficial do material^[89].

A estrutura do oligômero ou polímero envolvido depende da extensão da hidrólise e do número de coordenação preferencial ou da funcionalidade do metal. No caso de precursores inorgânicos a extensão da hidrólise é controlada pelo pH, enquanto a efetiva funcionalidade pode ser controlada pela complexação com espécies aniônicas mono ou bidentadas. Para os alcóxidos a extensão da hidrólise é controlada pela taxa de hidrólise H_2O/M e pela concentração do catalisador. Modificações do meio através do uso de quelantes ou ligantes multidentados são geralmente usadas para melhor controlar a condensação^[48,87].

As espécies de alumínio obtidas pelo processo Yoldas demonstram em estudos de ressonância nuclear magnética estrutura octaédricas. Outras espécies, tais como as derivadas de coordenação tetraédricas não foram observadas. Tanto as reações catalisadas por ácidos quanto por bases levam à reação de condensação entre espécies mais simétricas para formar espécies menos simétricas e com alto peso molecular. Entretanto, hidrólise em temperaturas abaixo de 80 °C e com maior conteúdo de água leva ao aumento da concentração de espécies tetraedricamente coordenadas, como por exemplo, na hidrólise do tri-sec-butóxido de alumínio a 20 °C, com razão molar $H_2O/alcóxido$ de 100 e $HNO_3/alcóxido$ entre 0,3 e 1,0. Hidrólise em temperatura elevada, em torno de 90 °C, conduz a formação apenas de espécies octaédricas em diversas razões ácidas. Após envelhecimento o tratamento térmico a 90 °C não causa a rápida conversão entre as formas do gel obtido em baixas temperaturas^[48]. Na peptização das espécies hidrolisadas no processo Yoldas o tipo de ácido desempenha um papel mais importante que o próprio controle do pH. Em um sistema com ácido clorídrico são obtidos géis transparentes a uma razão molar ácido/alcóxido de 0,06 e a transmitância decresce acima desse valor. Enquanto que em um sistema de ácido acético a transparência dos géis aumenta com o aumento da razão molar até uma razão de cerca de 0,15 e decresce a partir desse valor^[104].

A hidroxilação de precursores inorgânicos ocorre pela protonação de oxo-íons aniônicos ou pela desprotonação aquo-íons catiônicos e a hidroxilação de alcóxidos é

realizada pela adição direta da água. Nos dois processos o passo seguinte é a reação de condensação por olação ou oxolação. A condensação via olação se passa pela reação de hidróxido ou aquo-íons correspondendo à substituição nucleofílica, onde o M-OH é o nucleófilo e o ligante aquo é retirado. A formação da ligação M-OH₂ determina a cinética da reação de olação a qual é normalmente lenta. Em ausência de ligantes aquo na esfera de coordenação do metal a condensação por oxolação é observada envolvendo a reação do oxo-hidróxido íon por adição nucleofílica ou substituição nucleofílica, dependendo da saturação da coordenação do metal, com cinética rápida. Abaixo do pH de carga nula a velocidade de transformação do sol em gel é proporcional à concentração do H₃O⁺ acima deste pH até valores intermediários de pH a condensação é mais afetada pela concentração de OH⁻. Em pH básicos a polimerização é muito rápida levando a formação de partículas grandes em poucos minutos. De um modo geral em meio ácido ocorre preferencialmente a formação de géis poliméricos e em meio básico a formação de géis coloidais^[82].

As condições onde a gelificação ocorre, tais como, pH e concentração de eletrólitos, podem ser determinadas por medidas de turbidez do sistema, altos valores de turbidez tendem a formar precipitados imediatamente ou tempos reduzidos, valores mais baixos de turbidez tendem a formar precipitados pela agregação aleatória das partículas ou géis pela agregação linear das partículas. Valores de turbidez próximos de zero tendem a formar um sol estável mesmo em longos tempos^[82].

3.4.3. Etapas de processo sol-gel

Os principais fatores que influenciam as propriedades finais da alumina- γ obtida pela rota sol-gel são a taxa de hidrólise, ou seja, a razão molar da água em relação ao alumínio, a presença e o tipo de catalisador ácido ou base da solução precursora e por fim a presença e o tipo de modelo direcionador de estrutura. Nos catalisadores heterogêneos o diâmetro dos poros torna-se importante para transferência de massa e difusão dos reagentes até os sítios ativos e também influenciam na incorporação dos metais catalíticos sobre a alumina durante a preparação do catalisador. Quando os poros são pequenos, microporos, a atividade do catalisador fica limitada à difusão dos

reagentes e quando são grandes, macroporos, menor área superficial está disponível, porém, maior é a dispersão das fases ativas. A área superficial, o volume e a distribuição do tamanho de poros são características importantes para o catalisador. Akia e colaboradores demonstraram através de planejamento experimental as influencias e valores ótimos na síntese de alumina- γ considerando variações nestas três propriedades^[105].

Precusores e solventes

O isopropóxido de alumínio tem sido bastante utilizado como precursor no processo sol-gel em presença de ácido como catalisador. Os efeitos dos solventes sobre o processo sol-gel para a obtenção de aluminas não tem sido muito estudado. Khaleel e Al-Mansouri^[19] descreveram a baixa solubilidade do isopropóxido de alumínio em isopropanol, porém, com melhor solubilidade no butanol, no *terc*-butanol e completa solubilidade no tolueno. Os resultados obtidos foram a maior área superficial com o uso do butanol, próximo de $500 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, e maior homogeneidade de mesoporos e para o isopropanol foram de $350 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ a $400 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Valores similares foram aos encontrados para o isopropanol também foram obtidos para o 2-butanol e *terc*-butanol. As aluminas obtidas com o isopropóxido de alumínio solubilizado com tolueno e com o tri-sec-butóxido de alumínio solubilizado com isopropanol demonstraram menores áreas superficiais, entre $240 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ a $310 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, mostrando diferenças no comportamento quando o precursor é ou não totalmente solúvel no solvente. Em resumo, partindo-se de uma solução coloidal são obtidos agregados de nanocristalitos porosos com maior área superficial, porém, partindo-se de solução não coloidal, total solubilidade do precursor na qual é a típica situação do processo sol-gel, se obtém menores partículas de xerogeis que se organizam melhor em estruturas maiores.

A tensão superficial de solvente afeta a estrutura do material obtido por sol-gel, de acordo com a equação de pressão capilar de Laplace, mostrada na Equação 3.13.

$$P_C = \frac{-2\gamma \cos\theta}{r} \quad (3.13)$$

onde P_c é a pressão capilar, γ a tensão superficial, θ é o ângulo de contato entre o líquido e a parede do poro e r é o raio do poro ^[106].

Como pode ser notada, a pressão capilar é diretamente proporcional à tensão superficial do líquido dentro do poro, o que leva ao colapso do poro durante o estágio de remoção do solvente. Outro fator relacionado à estrutura final do material é o caráter hidrofóbico do solvente. A natureza mais apolar do butanol frente ao isopropanol pode levar à menores interações com o OH do gel gerando menor encolhimento do poro ^[106].

Razão molar água/alumínio

De acordo com os estudos iniciais de Llobet e colaboradores ^[107] para a síntese de alumina mesoporosa por meio de surfactantes não iônicos o efeito da razão H_2O/Al mostrou ser determinante para o diâmetro médio de poro obtido. Altas razões H_2O/Al conduziram a um aumento no tamanho da micela e como consequência um aumento no tamanho médio dos poros. Entretanto não houve uma tendência definitiva entre a razão H_2O/Al e a área superficial específica e o volume de poro. Avaliaram a influência da razão H_2O/Al , da temperatura de envelhecimento e da rampa de calcinação sobre as propriedades morfológicas da alumina mesoporosa usando como surfactante o copolímero tribloco F127 e como precursor o isopropóxido de alumínio. As melhores tendências, diferente dos estudos iniciais, para área superficial específica (aprox. $390 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) foram para razões de H_2O/Al igual a 2, envelhecimento de $80 \text{ }^\circ\text{C}$ e rampa de calcinação de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

Catalisador ácido ou básico

É difícil apontar uma tendência geral isoladamente para o papel do catalisador químico na estrutura de poros final. De um modo geral os materiais obtidos através da catálise ácida mostraram uma redução da área superficial, menor distribuição e tamanho de

poros quando comparados aos obtidos sem a presença de catalisador. A presença de catalisador ácido aumenta a velocidade da hidrólise e diminui a velocidade da condensação devido à repulsão eletrostática entre os íons hidratados protonados. Esta combinação leva à formação de cadeias poliméricas menores, com menos ligações cruzadas e com menos ramificações. O gel formado é estruturalmente mais fraco e com menos porosidades que um gel formado com cadeia com mais ligações cruzadas. Durante a secagem, devido à pressão capilar dentro dos poros, esse gel colapsa mais facilmente, gerando matérias de menor área superficial, menores poros e pequeno volume total de poros. Por outro lado a ausência de catalisador leva a formação de gel coloidal com a geração de floculados e precipitados durante secagem no lugar de gel transparente ^[19]. Em estudos prévios foram observados que os materiais catalisados por bases apresentam a formação de gel coloidal com tendência de formação de aluminas de maior área superficial que as sintetizadas por catálise ácida ^[108].

3.5. Materiais Mesoporos

3.5.1. Introdução

Desde que os materiais mesoporosos foram descobertos o interesse científico nesse campo aumentou grandemente devido às propriedades atrativas que esses materiais possuem tais como: elevada área superficial, tamanho e forma de poros ajustáveis, variedade de estruturas e composições ^[109] com particular interesse para aqueles com geometria regular para aplicação nos processos de separação e adsorção, ecologia e nanotecnologia ^[110] cromatografia. ^[111] catálises, sensores, baterias íon-lítio ^[109]. Os materiais microporosos e macroporosos são amplamente utilizados como adsorventes, mas são incapazes de uma adsorção seletiva. Enquanto que os mesoporosos podem promover uma seletividade sobre uma larga faixa de moléculas orgânicas, sendo ainda possível controlar funcionalidades dependendo da geometria ^[110].

Materiais macroporos e mesoporos simultaneamente têm recebido atenção especial devido ao seu potencial como membrana, absorventes e catalisadores. A estrutura de macroporos atua como uma estrutura com elevado contato com as moléculas

externas. Eles agem como canais que facilitam o transporte do reagente dentro de uma superfície de grande área superficial gerada pelos mesoporos^[112,113].

Sílica e aluminossilicatos são os dois materiais mais frequentemente estudados^[109] devido à elevada área superficial, alto volume de poros, boa uniformidade na distribuição de tamanho de poros e ainda alta resistência hidrotérmica. Podem ser preparados através do uso de surfactantes não iônicos (neutros), catiônicos ou aniônicos como modelos de estrutura, também chamados de surfactantes ou *templates*^[110].

Yanagisawa e colaboradores^[114] reportaram pela primeira vez a preparação de sílica mesoporosa com distribuição uniforme de tamanho de poros a partir de materiais derivados de kanemita, um polissilicato em camadas de fórmula $\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, esse material foi denominado de FSM-16, sigla que classifica a família de materiais mesoporos *Folder Sheet Materials*^[115].

Várias são as morfologias de poros obtidas. Por exemplo, poros tipo buraco de minhoca, partículas ocas, espuma mesocelular e poros ordenados com simetrias hexagonais 2D e 3D e cúbicas^[116]. Em 1992 houve o desenvolvimento pela empresa Mobil Oil Company de uma classe de sílicas mesoporosas, peneiras moleculares, denominadas M41S^[111,117]. Os materiais desta família possuem paredes amorfas e com diâmetro de poros aproximadamente entre 2 nm e 10 nm. Os mais comuns são o MCM-41 (*Mobil Composition of Matter*) com miscelas em arranjo cilíndrico formando mesoporos com simetria hexagonal; o MCM-48 com simetria cúbica e o MCM-50 com miscelas cilíndricas sobrepostas em arranjos lamelares^[111,117,118]. Estes materiais foram precursores de outras famílias de materiais mesoporosas: o HMS, (*Hexagonal Mesoporous Silica*) preparado a partir de amina neutra como surfactante com estrutura hexagonal ligeiramente desordenada; o MSU-1, (*Michigan State University*) obtido com o óxido de poli(óxido de etileno) com estrutura de canais desordenados, o SBA-15 (*Santa Barbara Amorphous*) com paredes de poros mais espessa e com poros altamente ordenados de estrutura hexagonal bidimensional obtido através de copolímeros triboco como surfactante, o MCF, (*Meso Cellular Form*) obtido com copolímeros triboco emulsionados em água^[115].

A Figura 3.20 demonstra os arranjos mencionados da família M41S.

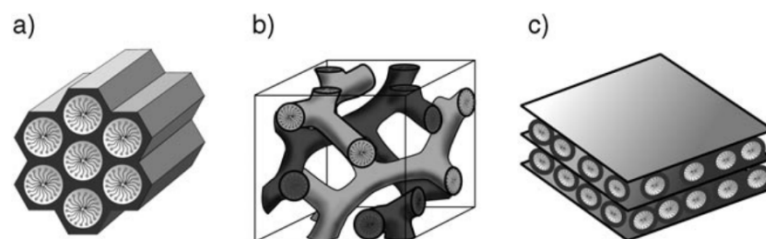


Figura 3.20: Estruturas formadas pela classe dos materiais M41S: a) MCM-41; b) MCM-48; c) MCM-50. Adapt. de [111].

A formação de poros da família MCM-41 envolve o uso de surfactante catiônico (por exemplo, o brometo de cetil-trimetilamonio) que interage com a espécie inorgânica durante a hidrólise catalítica dos precursores. Para materiais com poros de arranjo hexagonal é necessária a formação de miscelas cilíndricas dos surfactantes com subsequente agregação desse surfactante com os oligômeros inorgânicos^[116].

A condição para a formação das estruturas são as interações atrativas entre os grupos terminais dos surfactantes e o precursor garantindo que não haverá separação de fases. Se a reação é processada em meio básico, onde o precursor é carregado negativamente se comportando como uma base é possível usar um surfactante catiônico (S^+I^-), onde S representa o tensoativo, I a espécie. Se a reação se passa em meio ácido com pH abaixo do ponto isoelétrico as espécies do metal do precursor são carregados positivamente. Para produzir uma interação com um tensoativo catiônico é necessário introduzir uma espécie negativa, um íon normalmente um halogênio (S^+X^-). Para os surfactantes aniônicos, como o fosfato de alquila, serem utilizados como agentes de formação de estrutura em meio básico é necessário a presença de um íon positivo (S^-M^+) e em meio ácido não é necessário nenhum íon intermediário (S^-I^+). O uso de surfactantes não iônicos (S^0I^0) ou (S^0X^0) não ocorre por interações eletrostáticas como as demonstradas. Neste caso as reações ocorrem por interações de hidrogênio. Os hidrogênios presentes nos grupos terminais formam interações com os oxigênios dos grupos -OH ou H_2O associados ao metal hidrolisado superficialmente^[111]. A Figura 3.21 mostra as diversas formas de interação discutidas.

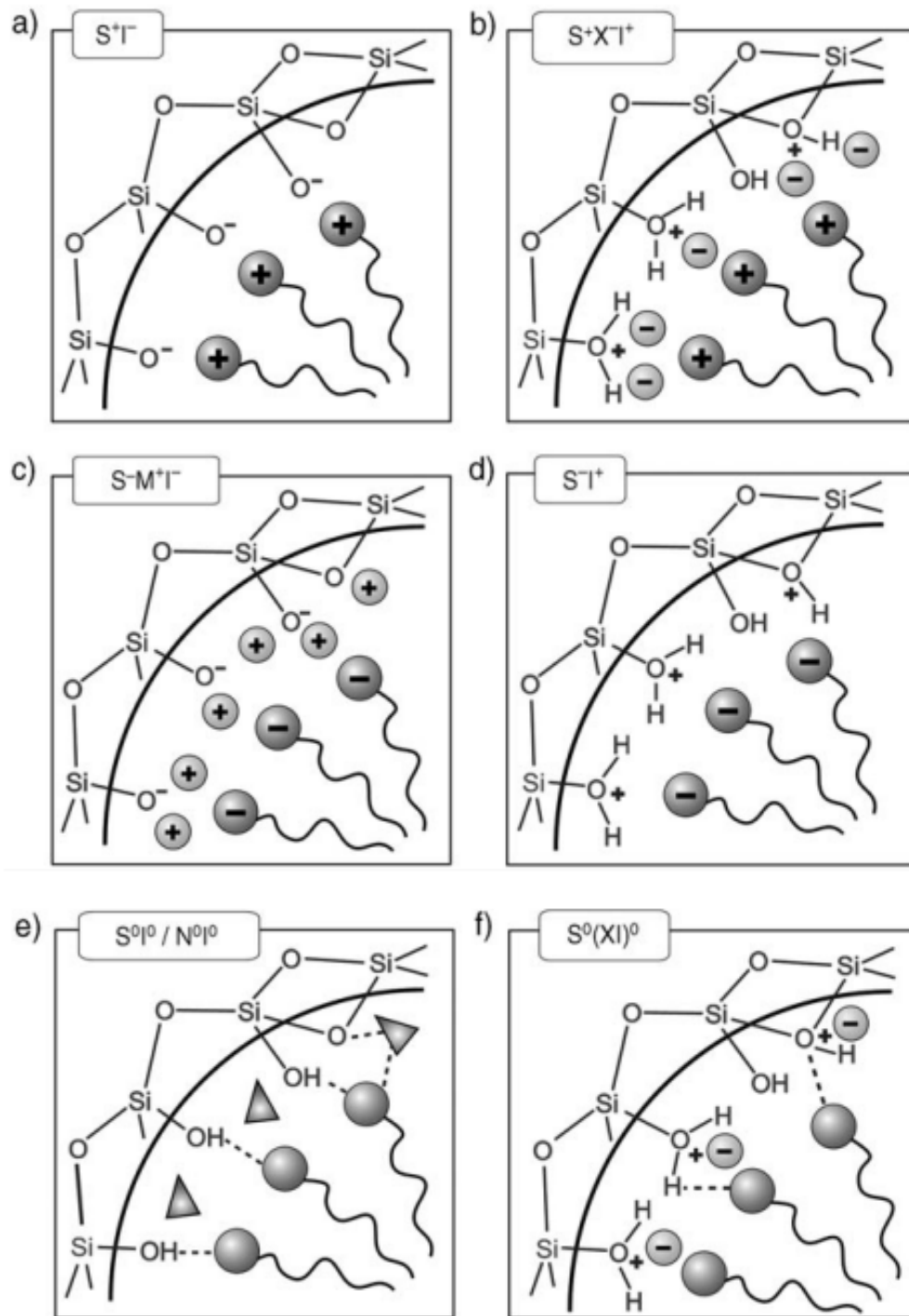


Figura 3.21: Tipos de interações entre as espécies dos precursores inorgânicos e as espécies do grupo terminais do tensoativo. S representa o tensoativo, I a espécie inorgânica, X um átomo halogênio e M um metal. Adapt. de [111].

Este mecanismo de formação de mesoestruturas é viável utilizando precursores orgânicos ou inorgânicos de preparação óxidos de diversos metais tais como: de silício, de alumínio, de zircônio, de manganês, de nióbio, também na formação de

sulfetos e fosfatos metálicos ^[111]. A estrutura e os parâmetros texturais podem ser controlados através do controle das condições da síntese: da concentração do surfactante, do pH da solução e da temperatura ^[110].

Surfactantes

Materiais nanocristalinos e altamente porosos também podem ser obtidos por meio da adição de surfactantes como modelos (*templates*) para a formação de poros com tamanho e forma definidos ^[85]. O uso de agregados supramoleculares de surfactantes como modelos de estrutura, sob a forma de uma fase líquida-cristalina liotrópica, possibilitou a síntese desses materiais com mesoestruturas ordenadas durante a condensação de precursores de sílica em pH básicos ^[111]. A formação estável de nanoestruturas ordenadas por toda a extensão macroscópica de um material representa um dos grandes desafios da nanotecnologia. Os polímeros, por apresentarem extensões moleculares na mesma ordem de grandeza desses padrões de estrutura e pela diversidade, complexidade de composição e de compatibilidade química nos quais podem ser obtidos, são extremamente adequados para utilização na obtenção dessas nanoestruturas em filmes e em sólidos. Devido a sua diversidade não somente estruturas estabilizadas podem ser utilizadas para a obtenção de estruturas ordenadas, mas também estruturas metaestáveis controladas por rotas cinéticas ou estados de equilíbrio. Padrões formados por copolímeros em blocos são bastante utilizados para criar estruturas nanoscópicas funcionais necessárias para a miniaturização de dispositivos ^[20].

Existem dois grupos de surfactantes não iônicos: os copolímeros dibloco e os copolímeros tribloco. Os diblocos são formados por duas unidades de repetição, por exemplo A-B-A-B. Os triblocos são formados por três unidades repetidas do tipo A-B-A. Esses copolímeros podem ter diferentes combinações de grupos hidrofílicos e de grupos hidrofóbicos de modo que as interações com as espécies metálicas podem ser controladas. A maioria dos copolímeros em blocos anfifílicos (hidrofílico e hidrofóbico), possuem o poli(óxido de etileno) – EO – como bloco hidrofílico no início da cadeia, o poli(óxido de propileno) – PO – ou poli(estireno) – PS – ou poli(metil metacrilato) – PMMA – no centro como blocos hidrofóbicos e terminando a cadeia outra

sequência hidrofílica de poli(oxietileno). Esses copolímeros são comercialmente conhecidos como *Pluricare*, *Pluronic* e *Symoeronic* ^[119].

Exemplos de copolímeros triblocos como o P123 (EO₂₀PO₇₀EO₂₀) e o F127 (EO₁₀₆PO₇₀EO₁₀₆) são utilizados em condições ácidas para produção de mesoporos grandes, de até aproximadamente 10 nm, como o SBA-15 de simetria hexagonal 2D e o SBA-16 simetria cúbica ^[111]. O F127 apresenta caráter mais hidrofóbico que o P123 fato que aumenta a estabilidade das micelas em solventes menos polares, tais como o etanol ^[120].

A síntese se passa pelo mecanismo S⁰I⁰ ou S⁰XI⁰ quando surfactante não iônico é usado em meio ácido. Fases com estrutura de simetria hexagonal 2D são normalmente obtidas nas sínteses de materiais mesoporosos ordenados com P123. Já com o F127 ou B50-6600 são obtidos materiais mesoporosos ordenados de simetria cúbica ^[111].

A formação desses agregados de polímeros é associada a um processo de auto-organização o que conduz a formação de nanoestruturas bem ordenadas consequência da separação intermolecular entre as diferentes cadeias ligadas entre si por meio de uma interação covalente. A nanoestrutura desses copolímeros pode ser controlada através da morfologia e do peso molecular dos constituintes alterando assim a termodinâmica da separação da microfase entre os blocos do copolímero e as interações entre o copolímero e o meio. São observadas estruturas do tipo cúbicas de corpo centrado, esféricas, cilíndricas de perfil hexagonal, lamelares ^[121].

De acordo com Mahoney e Koodali ^[120] os primeiros grupos a descrever o método de automontagem induzida por evaporação EISA (*Evaporation Induced Self-assembly*) foram os grupos de Ozin ^[122] em 1996 e de Brinker ^[123,124] em 1999.

A definição de automontagem é a organização espontânea de materiais devido às interações não covalentes, tais como Van der Waals, eletrostáticas e de hidrogênio, sem nenhuma intervenção externa. A automontagem geralmente emprega moléculas assimétricas para produzir um agregado supramolecular. As mais comuns são as moléculas surfactantes anfífilas e os polímeros anfífilos. Em soluções aquosas ou

de solventes polares estas moléculas se organizam em micelas onde a parte hidrofóbica fica no interior da micela e a parte hidrofílica no exterior em contato com a solução. As micelas podem, deste modo, ser formadas em estruturas esféricas ou cilíndricas. O aumento da concentração do surfactante resulta em uma autoorganização de várias miscelas em mesofases periódicas hexagonais, cúbicas ou lamelares dependendo também do método de secagem^[118,120,125] que podem ser utilizadas como “moldes” manipuláveis^[126]

O método EISA utiliza a evaporação de solventes presentes na solução, água, etanol, etc., para aumentar a concentração do surfactante levando à automontagem das mesofases, também chamada de mesofase líquido-cristalina^[124]. Inicialmente esse método foi desenvolvido para produção de filmes finos de sílica mesoestruturados, mas diversos materiais mesoestruturados foram posteriormente obtidos. A partir de uma determinada concentração, conhecida como concentração miscelar crítica, as moléculas do surfactante se organizam em miscelas esféricas e em altas concentrações elas se organizam em miscelas cilíndricas^[120].

Algumas condições gerais são validas para todas as rotas de sínteses na escolha do precursor e nas condições: (1) a natureza das espécies inorgânicas e do surfactante deve ser tal que interações favoráveis entre os dois ocorram. Caso essas interações não sejam suficientemente fortes haverá uma grande tendência à separação de fase e o surfactante permanecerá em solução sem a formação da mesoestrutura. (2) as estruturas tendem a colapsar após a remoção do surfactante. (3) Uma vez formado o material o modo mais comum para a remoção do surfactante é a calcinação, entretanto, também pode ser removido por extração via solvente, evitando processos de oxidação/redução que ocorrem na calcinação e desestabilizam a estrutura. (4) se os materiais mesoporosos forem usados em altas temperaturas a exposição térmica leva a cristalização das paredes. Todos os materiais mesoporosos ordenados têm estrutura com parede amorfa ou no máximo partículas nanocristalinas envolvidas por uma matriz amorfa^[127].

Chagas^[128] sintetizou materiais absorventes mesoporosos, com simetria hexagonal bidimensional, híbridos orgânico/inorgânico a base de sílica e isocianeto/tetrasulfeto/iodopropil através da rota sol-gel para adsorver mercúrio elementar na fase gasosa. O procedimento de automontagem dos materiais

mesoporosos utilizando o P123 permitiu um controle dimensional e organização estrutural dos poros e também a introdução molecular orgânica dentro de estrutura molecular inorgânica. Resende ^[129] obteve compósito mesoporosos ordenados de sílica e titânia com auxílio do P123.

3.5.2. Aluminas mesoporosas

Desde que a empresa Mobil apresentou pela primeira vez materiais mesoporosos orientados na década de 90 iniciou-se também o desenvolvimento de aluminas mesoporosas principalmente através do uso de surfactantes ^[19,130,131]. O primeiro caso de sucesso na síntese de alumina mesoporosa foi por Bagshaw e Pinnavaia em 1996 ^[132] onde foi utilizado poli(óxido de etileno) como surfactante não iônico e tri-sec-butóxido de alumínio como precursor. A alumina obtida possuía poros com diâmetros entre 2,4 nm e 4,7 nm com área superficial entre $425 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ e $535 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. A estrutura mesoporosa obtida possuía poros similares a “buraco de minhoca” ^[109].

Usando surfactante para a construção dos mesoporos ordenados as limitações estão associadas à estrutura cristalina da parede. A formação de uma estrutura cristalina não pode ser sustentada pela grande curvatura dos mesoporos. Uma alternativa é a utilização de modelos rígidos que possuem estruturas topológicas estáveis que não podem ser alterados pelas variações nas rotas de síntese e podem efetivamente suportar as tensões locais provocadas pela cristalização dos precursores ^[133]. Os alcóxidos de alumínio são altamente reativos com a água produzindo rapidamente grandes partículas condensadas de alumina. A formação de grandes partículas condensadas deve ser evitada se o objetivo é obter aluminas mesoporosas de alta área superficial. Para isso ocorrer é necessário reduzir a formação de ramificações durante a polimerização das espécies de alumina reduzindo a taxa de hidrólise pela redução da quantidade de água ou pela presença de quelantes ^[134].

De um modo geral existem dois modos de sintetizar aluminas mesoporosas por rotas sol-gel de precursores de alumínio. Através do processo denominado nanomoldagem, utilizando modelos rígidos mesoporosos de sílica, carbono ou outro material, ou utilizando surfactantes (copolímeros triblocos ou moleculares). Na maioria dos casos é obtido material com paredes amorfas^[109]. Utilizando surfactantes não iônicos as suas propriedades morfológicas dependem fortemente da organização entre os compósitos intermediários oxi/hidroxi-Al e surfactante^[135]. As aluminas sintetizadas com esses agentes, produzindo mesoporos ordenados, podem apresentar área superficial acima de $500 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ e com estreita distribuição de poros, enquanto que normalmente as aluminas usualmente apresentam área superficial abaixo de $350 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ e com larga distribuição de poros de no mínimo 3 nm a 15 nm^[131].

Cejka^[131] publicou em resumo onde descreve o estado da arte da síntese e potencial aplicação de aluminas mesoporosas obtidas por meio de modelos direcionadores de estrutura. Diversos estudos de síntese de aluminas mesoporosas, partindo de precursores inorgânicos ou alcóxidos de alumínio, são reportados utilizando surfactantes não iônicos, catiônicos e aniônicos em meio aquoso ou usando solventes orgânicos^[134-138].

3.5.3. Aluminas Mesoporosas Ordenadas

Nos últimos anos a obtenção de aluminas com mesoporos bem definidos e ordenados, chamados de aluminas mesoporosas ordenadas (OMA – *Ordered Mesoporous Alumina*) tem despertado elevado interesse científico. Aluminas porosas têm sido sintetizadas por meio de diversos métodos: desidratação em alta temperatura, partículas geradas por aerossol de solução com copolímeros em bloco, sol-gel em presença de modelos de estrutura, surfactantes catiônico e aniônico^[139], através de replicação de estruturas mesoporosas de carbono (nanomoldagem)^[133], precursores coloidais com modelos de estrutura, automontagem por evaporação induzida com copolímeros em bloco, microondas com surfactante em condições ácidas^[139]. A técnica de replicação de estruturas mesoporosas de carbono foi usada inicialmente no desenvolvimento de aluminas com mesoporos ordenados e uniformes, entretanto o

uso de copolímeros em bloco como modelo de estrutura despertou mais interesse devido ao baixo custo, disponibilidade comercial dos reagentes e biodegradabilidade^[140]. Materiais com mesoporosidade ordenada de base não silícica são normalmente obtido por rota sol-gel com uso de surfactantes e nanoestruturas de base polimérica como modelos de estruturas^[139].

A primeira rota bem-sucedida de produção de OMA em presença de copolímeros em bloco foi realizada por Niesz e colaboradores^[141] com vantagens de simplicidade na preparação uniformidade dos mesoporos formados e disponibilidade comercial dos reagentes. Uma rota melhorada tem sido feita por automontagem de copolímero tribloco e precursores de alumina em etanol com a ajuda de ácido cítrico ou ácido nítrico. A vantagem desta rota está na ausência do controle de hidrólise por meio da reduzida quantidade de água e umidade^[142].

As sínteses tipicamente empregadas para a obtenção de OMA utilizam rota EISA. A rota consiste na solubilização do surfactante em solvente ou água seguido pela adição do ácido e depois do precursor de alumínio. A solução é mantida em agitação por algumas horas e depois lentamente evaporada. Após a obtenção do gel ele é submetido a processo de secagem e calcinação^[140].

Os resultados reportados para a síntese de aluminas mesoporosas ordenadas^[139-141] apontam para mesma rota de síntese utilizando P123 em etanol com adição de alcóxido de alumínio catalisado por meio ácido. O processo de secagem é lento e a calcinação com baixa taxa de aquecimento.

3.5.4. Aluminas Hierarquicamente Ordenadas – Macro/Mesoporosas

A síntese de sólidos mesoporos ordenados normalmente recebe uma denominação de acordo com o tipo de agente formador de estrutura utilizado. Quando se utiliza surfactantes em forma de misturas como modelo formador de poro denomina-se modelo flexível ou macios (*soft-template*), quando se utiliza materiais sólidos, tais como cristais coloidais de polímeros ou nanotubos de carbono, denomina-se modelo

rígido (*hard-template*). A combinação dos métodos de modelos flexíveis e modelos rígidos oferece um meio eficiente de construir estruturas hierárquicas, ordenadas e interconectadas de macroporos e mesoporos^[109].

A introdução de porosidade em diferentes escalas de tamanho em um sistema hierarquicamente ordenado e com uma interconexão entre eles pode possuir vantagens para diversas aplicações como em suportes para catálise heterogênea, materiais adsorventes, eletrodos, materiais para entrega controlada de fármacos, ótica e eletrônica. Nos sistemas de catálise heterogênea, por exemplo, onde as moléculas dos reagentes necessitam acessar imediatamente o interior da estrutura porosa e ao mesmo tempo necessita de uma estrutura de elevada área superficial a estrutura ramificada e interconectada de poros grande que leva a uma estrutura de poros pequenos é desejada^[21,22]. Os benefícios da presença dos macroporos são o aumento do transporte de massa dos reagentes ou produtos em meios químicos e biológicos até os sítios ativos. Os macroporos podem ser tubulares ou cavidades conectadas e são obtidos pelo uso de soluções coloidais de cristais como modelos de estrutura^[143].

Cristais coloidais, normalmente poliestireno (PS), polimetilmetacrilato (PMMA) e esferas de sílica, são utilizados como *templates* para produzir redes macroporosas em diversos tipos de materiais, incluindo óxidos. Este conceito é similar ao conceito da nanomoldagem sendo que o precursor preenche os espaços entre as partículas e depois do precursor solidificado e o *template* removido a estrutura permanece como uma réplica da estrutura do molde inicial^[109,113].

Aluminas hierarquicamente ordenadas (macroporosas e mesoporosas) foram obtidas utilizando modelos não rígidos de copolímeros e rígidos de poliestireno^[143,144], copolímeros e agentes espumantes^[145] e copolímeros e ácidos graxos^[146].

Contudo a síntese dessas aluminas mesoporosas ordenadas e termicamente estáveis é complexa devido à alta susceptibilidade para a hidrólise que as aluminas formadas possuem e devido às mudanças de fases que ocorrem quando o material é aquecido ocorrendo a degradação térmica da estrutura ordenada durante as etapas de remoção de solventes e surfactantes^[133,139].

3.6. Planejamento de Experimentos

O planejamento de experimentos, muitas vezes designado pela sigla DOE (*Design of Experiments*) engloba uma série de ensaios com o objetivo de se determinar a influência de variáveis independentes (fatores de entrada) nos resultados, variáveis dependentes (fatores de saída), de um sistema ou processo minimizando o número de ensaios a ser realizados^[147]. O DOE é uma ferramenta para a quantificação de efeitos de fatores de resposta em processos de produção ou para determinar qual nível de combinação fornece resultados otimizados. A propriedade fundamental no DOE é o estudo sistemático de vários fatores em um determinado plano experimental predeterminado. Os inconvenientes na predeterminação de fatores em um experimento comum, quando comparados com a utilização de DOE, são associados à dificuldade de se estabelecer causalidades do processo com os resultados em uma relação empírica entre as respostas e as alterações nos fatores e as correlações entre os fatores não podem ser eliminadas sendo as estimativas dos parâmetros, em um modelo de regressão, são dependentes e menos precisas^[148].

Algumas das vantagens de se utilizar o DOE estão na redução do número de amostras sem reduzir a qualidade da resposta, o estudo simultâneo de variáveis com efeitos são isolados, formulação de conclusões com base em resultados qualitativos. Deste modo os custos e os prazos envolvidos nas análises são minimizados, mas adequados de modo a reduzir os erros experimentais^[149].

O DOE é um conceito bem definido de planificação e execução de experimentos. Pode-se criar planejamentos fatoriais onde são observadas as influências das variações nos parâmetros de processamento de determinado produto, por exemplo, tempo, temperatura ou pressão^[147,150]. Outro tipo importante de DOE é o planejamento de misturas onde são observadas as influências no produto final das variações nas preparações e nos teores de uma mistura^[151]. Planejamentos onde tanto fatores quanto misturas são observados simultaneamente também representam uma importante área de estudo e são denominados de planejamentos compostos ou combinados^[150]. O planejamento de experimentos para misturas é reconhecido como a abordagem mais eficiente e completa para se atingir um objetivo e pode quantificar a contribuição individual dos ingredientes e os efeitos combinados de dois ou mais ingredientes usando os métodos analíticos^[152].

A característica de um produto comercializado como mistura, por exemplo, a gasolina, polímeros, produtos farmacêuticos, etc., é que a soma de todos os componentes é 100 % ($\sum X_k=1$). Cada componente, fator de mistura (X_k), não pode ser manipulado independente um do outro e as suas proporções devem estar contidas entre 0 e 1. Nestes tipos de DOE não podemos representar as regiões experimentais como quadrados, cubos, hipercubos como no planejamento fatorial e a análise dos dados é mais complexa não sendo possível aplicar o método clássico de regressão linear múltipla. A região experimental é normalmente representada por regiões geométricas regulares. Por exemplo, a região de mistura de dois componentes corresponde a uma linha, de três componentes uma região triangular, para uma mistura de quatro componentes uma região tetraédrica. Para uma região triangular os experimentos são realizados nos vértices, no ponto médio das bordas, nos pontos médios e central interior ^[150]. Estas regiões estão representadas na Figura 3.22.

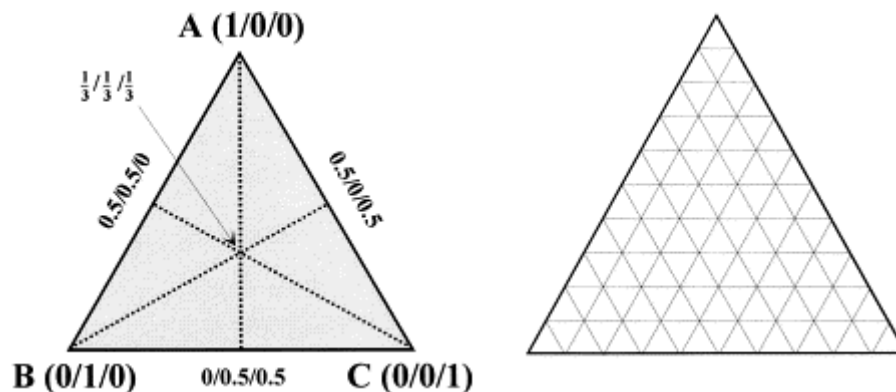


Figura 3.22: Representações (esq.) da região em que os experimentos são realizados: nos vértices A, B e C; no ponto médio das bordas e no ponto central interior, (dir.) da subdivisão da escala de 0 a 1 em cada vértice. Adaptado da ref. [150].

Projetos apoiados em modelos lineares são úteis para testes com objetivos de robustez que asseguram que o produto permaneça dentro das especificações enquanto que modelos quadráticos e especiais cúbicos são úteis para otimização de resultados, combinação de fatores que apresentam um perfil de resposta ideal ^[150]. A Figura 3.23 demonstra os pontos analisados em cada situação.



Figura 3.23: Representação dos modelos e dos pontos de análise de planejamento de misturas. Adap.^[150].

Na maioria das aplicações misturas reais não podem variar de 0 a 1. É mais realista colocar limites sobre os componentes restringindo o intervalo que cada um dos ingredientes pode variar, conhecidos como variáveis codificadas ^[149,150].

O DOE para misturas e as técnicas de análises dos dados correspondentes estão bem descritos em literatura, mas são em geral mais complicados que a elaboração e análises dos dados de experimentos por meio da metodologia de superfície de resposta MSR ^[148]. A MSR é um conjunto de técnicas de planejamento e análise de experimentos usada na modelagem matemática de respostas com objetivo de otimizar os resultados evidenciando os valores de cada uma das variáveis que produzem os melhores resultados. Nos processos industriais este método pode ser empregado na melhoria dos produtos e processos fabris, no aumento da produtividade e ainda reduz o tempo de desenvolvimento dos produtos. São empregados polinômios algébricos lineares ou quadráticos para se aproximar o conjunto de respostas a uma superfície tridimensional em função das variáveis ^[153].

CAPÍTULO 4: METODOLOGIA

4.1. Materiais

Os materiais precursores tri-sec-butóxido de alumínio 97 % $C_{12}H_{27}AlO_3$ (TSBA), acetilacetonato de cério hidratado $Ce(C_5H_7O_2)_3 \cdot xH_2O$ (ACCe) e acetilacetonato de zircônio 98 % $Zr(C_5H_7O_2)_4$ (ACZr); os catalisadores ácido nítrico 65 % HNO_3 e hidróxido de amônio NH_4OH (30 % NH_3) e o surfactante Pluronic® P123 $EO_{20}PO_{70}EO_{20}$ de massa molar média de 5800 gmol^{-1} ; o monômero de estireno 99 % C_8H_8 e o persulfato de potássio 99 % $K_2S_2O_8$ foram adquiridos da Sigma-Aldrich. Os solventes orgânicos isopropanol e o etanol absoluto; a solução aquosa de hidróxido de sódio 0,075 N NaOH foram adquiridos da Merck. As esferas de poliestireno (PS) foram obtidas a partir do monômero de estireno e do persulfato de potássio, adquirido da Merck. A água deionizada ultra pura foi obtida por sistema Mili-Q da Milipore Corporation.

Todos os reagentes foram obtidos em grau analítico e utilizados sem tratamentos prévios adicionais, exceto o acetilacetonato de cério hidratado, que foi submetido a processo de dessecação em temperatura ambiente até massa constante.

4.2. Catalisador Comercial

Um catalisador veicular foi utilizado, comparativamente, para verificar as suas propriedades típicas. Foi utilizada uma amostra de um catalisador 600/4 de formato externo cilíndrico, com estrutura celular cerâmica de cordierita e canais quadrados paralelos. O primeiro número (600) define o número de células por polegada quadrada (cel.in^{-2}) e o segundo número (4) define a espessura nominal da parede dos canais em milésimos de polegada. A deposição de washcoat apresentou-se homogênea sugerindo deposição uniforme por toda a extensão dos canais.

Pequenos fragmentos com dimensões aproximadas de 2 cm largura x 2 cm comprimento x 1 cm altura foram cuidadosamente retirados da região de entrada,

10 mm abaixo da superfície e próximos da região central, utilizando-se uma lâmina de serra manual. Alguns desses fragmentos foram embutidos a frio em resina acrílica metalográfica da Struers, lixados com lixas d'água de granulometria 400, 600 e 800 refrigeradas com água e polidos em pasta de alumina para a caracterização ao MEV. As demais análises foram realizadas com o pó obtido através da raspagem das paredes internas dos canais do catalisador com pincel de cedras macias. O pó do *washcoat* foi cuidadosamente removido sem danos à estrutura de cordierita. Foram separadas porções do *washcoat* obtido sendo analisadas tal qual obtido, tratados a 600 °C por 4 h e retratados a 1000 °C por 4 h.

4.3. Planejamento de Experimentos

4.3.1. Amostra de Referência – Y0

A síntese de uma amostra tomada como referência, codificada como Y0, foi realizada seguindo os principais parâmetros do processo Yoldas. Hidrólise do tri-sec-butóxido de alumínio em excesso de água em temperatura de 80 °C (+/- 1 °C) para formação da pseudoboemita, catálise ácida com ácido mineral forte e formação do gel por evaporação dos solventes ^[45,47,48]. Os cálculos estequiométricos foram realizados para se obter cerca de 2 gramas de óxido baseando-se nas massas molares dos elementos químicos e nas especificações dos reagentes (concentração, densidade, teor). Inicialmente o TSBA foi solubilizado em água em temperatura de 80 °C (+/- 1 °C) sob agitação constante e refluxo. A solução resultante foi mantida sob agitação por mais 30 minutos. Em seguida houve a adição do catalisador HNO₃ e a solução foi mantida em agitação por 30 minutos. Após 24 horas o material obtido foi mantido em estufa a 100 °C até a completa evaporação dos solventes e calcinado diretamente a 600 °C por 4 h em forno Lindberg Blue da Thermo Scientific. As amostras foram resfriadas até temperatura ambiente e então desagregadas em gral. Uma fração da amostra foi submetida a uma segunda calcinação a 1000 °C por 4 horas. As proporções utilizadas em relação ao TSBA (9,6288 g) foram: razões molares de HNO₃ = 1,6 (3,93 ml) e de água = 100,0 (70,70 ml). A Figura 4.1 mostra esquematicamente a rota de síntese da amostra Y0.



Figura 4.1: Descrição esquemática da rota de síntese para a amostra Y0.

4.3.2. Amostras para o planejamento de experimentos

As literaturas pesquisadas sobre a síntese sol-gel de material para uso em catalisador automotivo^[18,32,33,35-37] e com caracterização de catalisadores automotivos tradicionais^[1,3,5-10,29] foram utilizadas na definição das proporções entre os óxidos de alumínio, de cério e de zircônio. Os cálculos estequiométricos foram conduzidos para se obter cerca de 2 gramas de óxido composto por 90 % de alumina e 10 % da céria/zircônia^[60] baseando-se nas massas molares dos elementos químicos e nas especificações dos reagentes (concentração, densidade, teor).

Neste trabalho foi escolhido o DOE para misturas e variáveis de processo tipo *simplex-centroid*^[154] com análise dos dados por meio da metodologia de superfície de resposta, MRS, utilizando o software Minitab[®]. As variáveis mais importantes no controle da cinética da hidrólise e da condensação são a temperatura de síntese, a razão de água e a razão de catalisador ácido ou básico, sendo diretamente responsáveis pela estrutura de poros e área superficial^[48,84,90,100]. A temperatura de síntese foi de 80 °C e as etapas das rotas foram similares àquelas utilizadas para a amostra de referência Y0. As variáveis independentes definidas para o DOE foram a razão molar de água em relação ao alcóxido; o teor final entre a céria e zircônia, a razão molar entre o catalisador (ácido ou base) e o alcóxido. A variável independente de processo foi a temperaturas de calcinação. As variáveis dependentes foram a área superficial específica e o tamanho médio de poros.

Para cada temperatura de calcinação, 600 °C e 1000 °C por 4 horas, foram geradas 10 amostras sintetizadas sem replicadas e em ordem sequencial. As amostras foram identificadas como A01 até A10. A diferença percentual entre os resultados de cada amostra nas diferentes temperaturas de calcinação também foi utilizada como uma medida de variável dependente, a resistência térmica. Conforme reportado [71,155] a redução percentual da área superficial específica entre materiais submetidos a diferentes temperaturas de calcinação pode ser tomado como uma medida de estabilidade térmica.

Cada uma das quatro variáveis independentes (componentes da mistura) foi codificada como um pseudocomponente onde suas proporções variam de 0 a 1. A razão molar entre a água e o TSBA foi chamada de “W” sendo o valor $W = 0,00$ a razão de água/TSBA igual a 50 e o valor $W = 1,00$ a razão de água/TSBA igual a 300. A razão molar entre ácido ou base em relação ao TSBA foi chamada de “R”, sendo o valor $R = 0,00$ a razão de HNO_3 /TSBA igual a 2, o valor $R = 0,50$ sem adição de catalisador e o valor $R = 1,00$ a razão de NH_4OH /TSBA igual 2. A proporção entre a céria e a zircônia foi chamada de “C” sendo o valor $C = 0,00$ correspondente a 0,0 % de céria e 10,0 % de zircônia e o valor $C = 1,00$ correspondente a 10 % de céria e 0,0 % de zircônia.

A Figura 4.2 demonstra o diagrama ternário que representa os pseudocomponentes do DOE com as indicações das regiões das amostras A01 – A10.

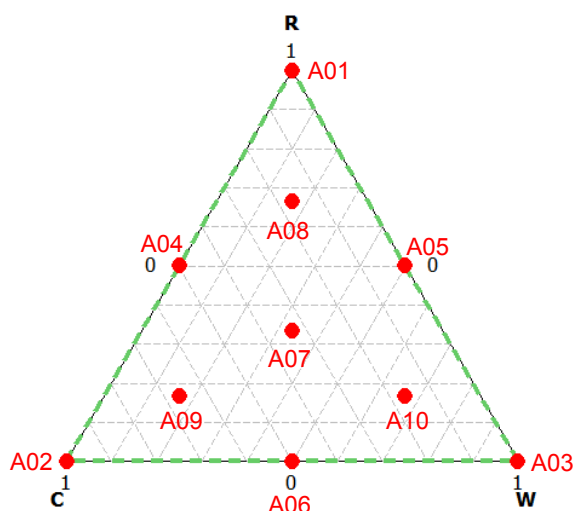


Figura 4.2: Diagrama ternário gerado para o DOE com a indicação das amostras A01 – A10.

O TSBA foi solubilizado em água em temperatura de 80 °C sob agitação constante e refluxo. Separadamente o ACCe e o ACZr foram solubilizados em etanol. Após completa dissolução a solução etílica foi adicionada à solução de TSBA e a solução resultante foi mantida sob agitação por 30 minutos. Em seguida houve a adição de catalisador (HNO_3 para catálise ácida, de NH_4OH para catálise básica, ou de nenhum deles para síntese em meio neutro). A solução foi mantida em agitação por mais 30 minutos. Após 24 horas o material obtido foi mantido em estufa a 100 °C até a completa evaporação dos solventes e na sequência calcinado diretamente a 600 °C por 4 horas em forno Lindberg Blue da Thermo Scientific. As amostras foram resfriadas até temperatura ambiente e então desagregadas em gral. Uma fração de cada amostra foi submetida a uma segunda calcinação a 1000 °C por 4 horas. A Figura 4.3 mostra esquematicamente a rota de síntese das amostras do DOE.



Figura 4.3: Descrição esquemática da síntese para as amostras do DOE.

Na análise dos resultados, por meio da MSR, foi utilizado o modelo matemático de interação de quarta ordem entre os parâmetros de saída, denominado *full quartic*, para melhor otimização dos resultados^[150] com nível de confiança de 95 %.

Na Tabela IV.1 estão descritas as proporções de cada variável independente e as razões molares utilizadas em relação ao TSBA, além dos dados da amostra Y0. Na Tabela IV.2 estão descritas as quantidades de cada um dos reagentes utilizados na síntese das amostras do DOE e das quantidades da amostra Y0.

Tabela IV.1: Proporções dos pseudocomponentes e componentes para DOE.

Amostra	R		C		W	
	Pseudoc. (Proporção)	Componente (razão molar)	Pseudoc. (Proporção)	Componente (% céria)	Pseudoc. (Proporção)	Componente (razão molar)
Y0	0,10	1,60 H ⁺	---	---	0,20	100,00
A01	1,00	2,00 OH ⁻	0,00	0,0	0,00	50,00
A02	0,00	2,00 H ⁺	1,00	10,0	0,00	50,00
A03	0,00	2,00 H ⁺	0,00	0,0	1,00	300,00
A04	0,50	0,00	0,50	5,0	0,00	50,00
A05	0,50	0,00	0,00	0,0	0,50	175,00
A06	0,00	2,00 H ⁺	0,50	5,0	0,50	175,00
A07	0,33	0,68 H ⁺	0,33	3,3	0,33	132,50
A08	0,67	0,68 OH ⁻	0,17	1,7	0,17	92,50
A09	0,17	1,32 H ⁺	0,67	6,7	0,17	92,50
A10	0,17	1,32 H ⁺	0,17	1,7	0,67	217,50

Tabela IV.2: Quantidades utilizadas na síntese para cada componente.

Amostra	ACCe (g)	ACZr (g)	TSBA (g)	H ₂ O (ml)	HNO ₃ (ml)	NH ₄ OH (ml)
Y0	0,0000	0,0000	9,6288	70,70	3,93	0,00
A01	0,0000	0,8707	9,6288	35,30	0,00	5,23
A02	0,5591	0,0000	9,6288	35,30	4,90	0,00
A03	0,0000	0,8707	9,6288	212,10	4,90	0,00
A04	0,3259	0,3633	9,6288	35,30	0,00	0,00
A05	0,0000	0,8707	9,6288	123,70	0,00	0,00
A06	0,3259	0,3633	9,6288	123,70	4,90	0,00
A07	0,2279	0,5158	9,6288	93,60	1,66	0,00
A08	0,1244	0,6770	9,6288	65,40	0,00	1,77
A09	0,4134	0,2270	9,6288	65,40	3,24	0,00
A10	0,1244	0,6770	9,6288	153,70	3,24	0,00

4.4. Amostras a Partir dos Dados Obtidos no DOE

Após a análise dos resultados gerados pelo DOE, duas amostras foram sintetizadas, amostra B01 e amostra B02, com o objetivo de verificar empiricamente a aproximação do modelo matemático a valores obtidos em materiais com propriedades previstas. Foram então escolhidas duas regiões uma com catálise ácida e teores iguais de céria e zircônia e outra com catálise básica buscando maiores áreas superficiais. A rota de síntese ocorreu de modo similar a rota do DOE.

A amostra B01 foi sintetizada em condições ácidas com $R=0,40$, $C=0,50$ e $W=0,00$ que representam razão molar de HNO_3 /alcóxido de 0,4, teor de zircônia de 5,0 % e de céria 5,0 % e razão molar água/alcóxido de 50,0. A amostra B02 foi sintetizada em condições básicas com $R=0,80$, $C=0,20$ e $W=0,00$ que representam razão molar de NH_4OH /alcóxido de 1,2, teor de zircônia de 8,0 % e de céria 2,0 % e razão molar água/alcóxido de 50,0. A Figura 4.4. mostra o diagrama ternário que representa os pseudocomponentes do DOE, com as indicações das regiões das amostras B01 e B02.

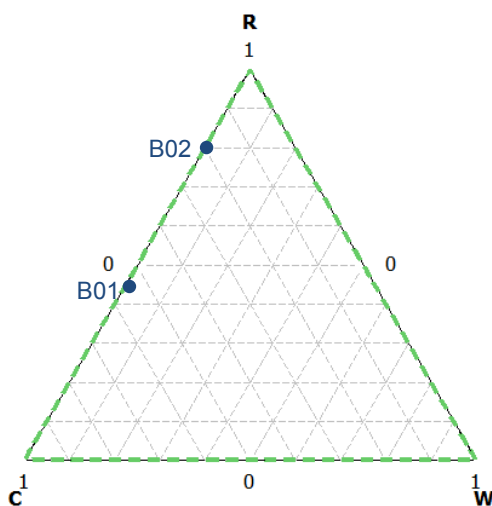


Figura 4.4: Diagrama ternário gerado para o DOE com a indicação das amostras B01 e B02.

As proporções estão descritas na Tabela IV.3 e as quantidades utilizadas na Tabela IV.4.

Tabela IV.3: Proporções dos pseudocomponentes e componentes para B01 e B02.

Amostra	R		C		W	
	Pseudocom. (Proporção)	Componente (razão molar)	Pseudocom. (Proporção)	Componente (% céria)	Pseudocom. (Proporção)	Componente (razão molar)
B01	0,40	0,40 H ⁺	0,50	5,0	0,00	50,00
B02	0,80	1,20 OH ⁻	0,20	0,2	0,00	50,00

Tabela IV.4: Quantidades utilizadas na síntese das amostras B01 e B02.

Amostra	Ce-Ac (g)	Zr-Ac (g)	TSBA (g)	H ₂ O (ml)	HNO ₃ (ml)	NH ₄ OH (ml)
B01	0,3259	0,3633	9,6288	35,3	0,98	---
B02	0,1447	0,6453	9,6288	35,3	---	3,13

4.5. Obtenção dos Mesoporos com Templates

Foi considerada a formação intencional de mesoporos dos materiais obtidos por meio de modelos (*template*) baseando em materiais de base silícea^[21,22,129,156] e em materiais de base aluminosa^[44,109,112,113,118,132-139,143,156,157].

Foram utilizadas, neste trabalho, esferas de poliestireno como modelos rígidos de macroporos e o surfactante P123 como reagente para formar modelo flexível de mesoporos. Também foi considerada a influencia do isopropanol^[19] como solvente.

As amostras foram sintetizadas em ambiente fechado com catálise ácida. As proporções de ácido, de água, de solvente orgânico, de modelo rígido e de não rígido, temperatura de síntese, sequência de adição, solvente e etapas e taxas de secagem e calcinação foram variadas. Os materiais obtidos foram mantidos em estufa até a completa evaporação dos solventes e na sequência calcinados a 600 °C por 4 horas. O resíduo obtido foi então desagregado em gral gerando pó finamente dividido.

4.5.1. Síntese do modelo rígido de poliestireno

A síntese das esferas de poliestireno (PS) foi executada com procedimento adaptado dos procedimentos descritos por^[21,22,143,158,159]. Cerca de 1200 ml de água foram transferidos para um frasco de reação e mantidos sob agitação vigorosa e refluxo constante a 80 °C utilizando-se placa agitadora e aquecedora modelo IKA-C-MAG-HS7 com controlador de temperatura ETS-D5. Foi inserido dentro do frasco de reação um fluxo contínuo de nitrogênio, mantido constante durante toda a síntese. Os demais reagentes foram adicionados somente após 30 minutos para remoção de gases dissolvidos principalmente o oxigênio. Em paralelo cerca de 110 ml do monômero de estireno foi lavado em um funil de separação por cinco vezes com solução de NaOH para a remoção do estabilizador 4-terc-butilcatecol presente no monômero. Em seguida foi lavado cinco vezes com água para a remoção de traços de hidróxido remanescentes. Após lavagem, 100 ml do monômero foi transferido lentamente para o frasco de reação. Após 30 minutos foram adicionados 0,33 g de persulfato de potássio, previamente dissolvido em 100 ml de água a 80 °C, para iniciar a reação de polimerização em suspensão. A solução foi mantida em agitação por mais 2 horas. A fonte de aquecimento foi desligada e a solução foi resfriada até temperatura ambiente, onde então a agitação e o fluxo de N₂ também foram removidos. A solução foi lavada com água e isopropanol três vezes. A cada etapa de lavagem a separação das partículas de poliestireno da solução ocorreu com auxílio de centrifugação a 4000 rpm durante 90 minutos em centrífuga modelo Jouan B4i da Thermo Electron Corporation. O resíduo precipitado foi recolhido e seco em temperatura ambiente.

4.5.2. Síntese dos materiais mesoporos

As rotas de síntese foram variadas buscando-se obter materiais com mesoporos de diversas morfologias, por exemplo, poros tipo buraco de minhoca e poros ordenados com simetrias hexagonais e cúbicas^[116]. Para obtenção de aluminas mesoporosas, ordenadas ou não, foi empregado o método de automontagem induzida por evaporação – EISA – com adição de surfactante P123, de etanol^[139-141] isopropanol ou solvente aquoso. A razão molar dos reagentes, a temperatura de síntese e de

tratamento térmico e a sequencia das etapas foram alteradas para se conhecer a influência destes no material obtido. A rota de cada amostra obtida é descrita a seguir.

Amostra 01A-W00.0403.40 e 01B-W00.0403.40.PS

A amostra foi obtida usando procedimento adaptado ao descrito por Sun e colaboradores ^[44], Bian e colaboradores ^[143], Yuan e colaboradores ^[139] e Huang e colaboradores ^[160]. Inicialmente foi adicionado em um balão de fundo chato o P123 e o etanol. A solução foi mantida tampada, sob agitação e temperatura constante de 40 °C durante toda síntese. Após a completa dissolução do P123 foi adicionado cerca de 2/3 da quantidade do HNO₃. Separadamente o ACCE e o ACZr foram solubilizados em etanol acidificado com o restante do HNO₃ e depois transferidos para a solução de P123. Foi então adicionado o TSBA e a solução foi mantida por 2 h. Na sequência foi adicionado o PS na forma de pó e a solução resultante foi mantida em agitação por mais 3 h. A solução foi envelhecida em recipiente fechado à temperatura ambiente e em repouso por 4 h. O material sobrenadante (amostra 01A) e o material precipitado rico em PS (amostra 01B) foram transferidos para uma placa de petri e mantidos abertos em temperatura ambiente por 36 h. Foram colocados em estufa a 60 °C por mais 120 h para a completa evaporação dos solventes. Os sólidos obtidos foram calcinados diretamente a 600 °C por 4 h em forno Lindberg Blue da Thermo Scientific. As amostras foram resfriadas até temperatura ambiente e então desagregadas em gral. As proporções utilizadas em razão ao TSBA (5,1202 g) foram: razões molares de etanol = 54,5 (45,00 ml) de HNO₃ = 2,3 (3,05 ml) de P123 = 0,021 (2,4817 g) e razões mássicas de PS = 0,5 (2,5010 g). As proporções entre os óxidos foram: 90,0 % alumina, 5,3 % céria (0,1578 g ACCE) e 4,7 % zircônia (0,1559 g ACZr).

Amostra 02A-W00.1311.40 e 02B-W00.1311.40.PS

O material foi sintetizado usando procedimento adaptado ao descrito por Sun e colaboradores ^[44], Bian e colaboradores ^[143], Yuan e colaboradores ^[139] e Huang e

colaboradores ^[160]. Inicialmente foi adicionado em um béquer o P123 e o etanol. A solução foi mantida tampada, sob agitação e temperatura constante de 40 °C durante toda síntese. Após a completa dissolução do P123 foi adicionado o HNO₃. Após 5 min foi adicionado o ACCe e o ACZr e aguardada a completa dissolução desses sais. Foi então adicionado o TSBA e a solução foi mantida por 5 h. No final da agitação foi adicionado o PS na forma de pó. A solução resultante foi envelhecida em recipiente fechado à temperatura ambiente e em repouso por 60 h. O material sobrenadante (amostra 02A) e o material precipitado rico em PS (amostra 02B) foram transferidos para uma placa de petri e mantidos à temperatura ambiente por 24 h, a 40 °C por 48 h e a 50 °C por mais 120 h até completa evaporação dos solventes. Os sólidos obtidos foram calcinados a 600 °C por 4 h, com taxa de aquecimento de 1 °C/min em forno Lindberg Blue da Thermo Scientific. As amostras foram resfriadas até temperatura ambiente e então desagregadas em gral. As proporções utilizadas em relação ao TSBA (4,8084 g) foram: razões molares de etanol = 45,5 (40,00 ml) de HNO₃ = 2,9 (3,52 ml) de P123 = 0,018 (2,0184 g) e razões mássicas de PS = 1,0 (4,8023 g). As proporções entre os óxidos foram: 91,3 % alumina, 4,6 % céria (0,1287 g ACCe) e 4,1 % zircônia (0,1269 g ACZr).

Amostra 03-W00.2807.25

O material foi sintetizado usando procedimento adaptado ao descrito por Yuan e colaboradores ^[139]. Inicialmente foi adicionado em um béquer o P123 e o etanol. A solução foi mantida tampada, sob agitação e temperatura ambiente durante toda síntese. Após a completa dissolução do P123 foi adicionado o HNO₃. Em sequência foi adicionado o TSBA e a solução foi mantida por 5 h. A solução resultante foi transferida para uma placa de petri e mantida a 60 °C por 48 h até completa evaporação dos solventes. Os sólidos obtidos foram calcinados a 600 °C por 4 h com taxa de aquecimento de 1 °C/min em forno Lindberg Blue da Thermo Scientific. As amostras foram resfriadas até temperatura ambiente e então desagregadas em gral. As proporções utilizadas em relação ao TSBA (2,0631 g) foram: razões molares de etanol = 40,9 (20,00 ml) de HNO₃ = 2,9 (1,50 ml) e de P123 = 0,021 (1,0087 g).

Amostra 04-W00.2807.40

O material foi sintetizado usando procedimento adaptado ao descrito por Yuan e colaboradores^[139]. Inicialmente foi adicionado em um béquer o P123 e o etanol. A solução foi mantida tampada, sob agitação e a 40 °C durante toda síntese. Após a completa dissolução do P123 foi adicionado o HNO₃. Em sequência foi adicionado o TSBA e a solução foi mantida por 5 h. A solução resultante foi transferida para uma placa de petri e mantida a 60 °C por 48 h até completa evaporação dos solventes. Os sólidos obtidos foram calcinados a 600 °C por 4 h com taxa de aquecimento de 1 °C/min em forno Lindberg Blue da Thermo Scientific. As amostras foram resfriadas até temperatura ambiente e então desagregadas em gral. As proporções utilizadas em relação ao TSBA (2,0233 g) foram: razões molares de etanol = 38,3 (20,00 ml) de HNO₃ = 2,7 (1,50 ml) e de P123 = 0,019 (1,0095 g).

Amostra 05-W00.2808.40

O material foi sintetizado usando procedimento adaptado ao descrito por Yuan e colaboradores^[139]. Inicialmente foi adicionado em um béquer o P123 e o etanol. A solução foi mantida aberta, sob agitação e a 40 °C durante toda síntese. Após a completa dissolução do P123 foi adicionado o HNO₃. Em sequência foi adicionado o TSBA e a solução foi mantida por 5 h. A solução resultante foi mantida sem agitação a 40 °C por 120 h e a 60 °C por mais 120 h até completa evaporação dos solventes. Os sólidos obtidos foram calcinados diretamente a 600 °C por 4 h em forno Lindberg Blue da Thermo Scientific. As amostras foram resfriadas até temperatura ambiente e então desagregadas em gral. As proporções utilizadas em relação ao TSBA (5,2790 g) foram: razões molares de etanol = 40 (50,00 ml) de HNO₃ = 2,3 (3,05 ml) de P123 = 0,020 (2,4858 g).

Amostra 06-W00.2808.80

O material foi sintetizado usando procedimento adaptado ao descrito por Yuan e colaboradores^[139]. Inicialmente foi adicionado em um balão de fundo chato o P123 e o etanol. A solução foi mantida tampada, sob agitação e refluxo a 80 °C durante toda síntese. Após a completa dissolução do P123 foi adicionado o HNO₃. Em sequência foi adicionado o TSBA e a solução foi mantida por 5 h. A solução resultante foi mantida sem agitação a 40 °C por 190 h e a 60 °C por mais 120 h até completa evaporação dos solventes. Os sólidos obtidos foram calcinados diretamente a 600 °C por 4 h em forno Lindberg Blue da Thermo Scientific. As amostras foram resfriadas até temperatura ambiente e então desagregadas em gral. As proporções utilizadas em relação ao TSBA (5,0790 g) foram: razões molares de etanol = 41,6 (50,00 ml) de HNO₃ = 2,4 (3,05 ml) de P123 = 0,021 (2,4891 g).

Amostra 07A-W04.0608.80

Inicialmente foi adicionado em um balão de fundo chato TSBA e o isopropanol. A solução foi mantida tampada, sob agitação e refluxo em temperatura constante de 80 °C durante toda síntese. Após 10 min foi adicionada a água e o HNO₃ e a solução foi mantida em agitação por mais 1 h. A solução foi transferida para um béquer aberto e mantida em agitação para evaporação parcial dos solventes. Após redução de cerca de 60 % do volume foi adicionada uma solução preparada de P123 e etanol a qual foi previamente mantida em agitação por 3 h e a solução resultante foi mantida sob agitação por mais 1 h. A solução resultante foi envelhecida em recipiente fechado a 60 °C e em repouso por 36 h. O material foi então transferido para um béquer e mantido aberto a 40 °C por 72 h até completa evaporação dos solventes. Os sólidos obtidos foram calcinados diretamente a 600 °C por 4 h forno Lindberg Blue da Thermo Scientific. As amostras foram resfriadas até temperatura ambiente e então desagregadas em gral. As proporções utilizadas em relação ao TSBA (5,2142 g) foram: razões molares de etanol = 8,5 (10,00 ml) de isopropanol = 8,5 (10,00 ml) de HNO₃ = 0,4 (0,70 ml) de água = 4,0 (1,53 ml) de P123 = 0,005 (0,5904 g) e razões mássicas de PS = 0,1 (0,5292 g).

Amostra 08-W04.1308.80

Inicialmente foi adicionado em um balão de fundo chato TSBA e o isopropanol. A solução foi mantida tampada, sob agitação e refluxo em temperatura constante de 80 °C durante toda síntese. Após 10 min foi adicionada a água e em seguida o HNO₃. A solução foi mantida em agitação por mais 90 min. A solução foi transferida para um béquer aberto e mantida em agitação para evaporação parcial dos solventes. Após redução de cerca de 60 % do volume foi adicionada uma solução preparada de P123 e etanol a qual foi previamente mantida em agitação por 3 h e a solução resultante foi mantida sob agitação por mais 1 h. A solução resultante foi envelhecida em recipiente fechado a 60 °C e em repouso por 24 h. O material foi mantido aberto a 40 °C por 96 h seguido de 120 °C por 4 h até completa evaporação dos solventes. Os sólidos obtidos foram calcinados diretamente a 600 °C por 4 h forno Lindberg Blue da Thermo Scientific. As amostras foram resfriadas até temperatura ambiente e então desagregadas em gral. As proporções utilizadas em relação ao TSBA (5,1297 g) foram: razões molares de etanol = 4,1 (5,00 ml) de isopropanol = 18,8 (30,0 ml) de HNO₃ = 0,8 (1,01 ml) de água = 4,0 (1,53 ml) de P123 = 0,001 (1,6247 g).

Amostra 09-W04.1408.80

Inicialmente foi adicionado em um balão de fundo chato TSBA e o isopropanol. A solução foi mantida tampada, sob agitação e refluxo em temperatura constante de 80 °C durante toda síntese. Após 10 min foi adicionada a água e mantida a agitação por 90 min. Em seguida foi adicionado o HNO₃. A solução foi mantida em agitação por mais 120 min. A solução foi transferida para um béquer aberto e mantida em agitação para evaporação parcial dos solventes. Após redução de cerca de 60 % do volume foi adicionada uma solução preparada de P123 e água a qual foi previamente mantida em agitação por 4 h e a solução resultante foi mantida sob agitação por mais 1 h. O material mantido aberto a 40 °C por 96 h seguido de 120 °C por 4 h. Os sólidos obtidos foram calcinados diretamente a 600 °C por 4 h em um forno Lindberg Blue da Thermo Scientific. As amostras foram resfriadas até temperatura ambiente e então desagregadas em gral. As proporções utilizadas em relação ao TSBA (2,4995 g)

foram: razões molares de isopropanol = 38,7 (30,00 ml) de HNO_3 = 2,4 (1,52 ml) de água = 4,0 (0,73 ml) de P123 = 0,014 (0,8040 g).

Amostra 10-W20.1905.80

Inicialmente foi adicionado em um balão de fundo chato o P123, o isopropanol, o ACCe e o ACZr. A solução foi mantida tampada, sob agitação e refluxo em temperatura constante de 80 °C durante toda síntese. Após 30 min foi adicionada a água e o TSBA e mantido por mais 30 min. Em seguida foi adicionado o HNO_3 2N. A solução foi mantida em agitação por mais 5 h. O material mantido aberto a 100 °C até completa evaporação dos solventes. Os sólidos obtidos foram calcinados diretamente a 600 °C por 4 h forno Lindberg Blue da Thermo Scientific. As amostras foram resfriadas até temperatura ambiente e então desagregadas em gral. As proporções utilizadas em relação ao TSBA (20,0710 g) foram: razões molares de isopropanol = 24,9 (155,00 ml) de HNO_3 2N = 0,4 (15,60 ml) de água = 19,3 (12,67 ml) de P123 = 0,007 (3,4845 g). As proporções entre os óxidos foram: 92,6 % alumina, 4,4 % céria (0,5029 g ACCe) e 3,0 % zircônia (0,3764 g ACZr).

Amostra 11-W50.0109.40

Inicialmente foi adicionado em um balão de fundo chato o P123 a água e o HNO_3 . A solução foi mantida tampada, sob agitação em temperatura constante de 40 °C durante toda síntese. Após 40 min foi adicionado o TSBA e mantido em agitação por 5 h. O material mantido aberto a 40 °C por 190 h até completa evaporação dos solventes. Os sólidos obtidos foram calcinados diretamente a 600 °C por 4 h forno Lindberg Blue da Thermo Scientific. As amostras foram resfriadas até temperatura ambiente e então desagregadas em gral. As proporções utilizadas em relação ao TSBA (4,9946 g) foram: razões molares de HNO_3 = 2,4 (3,05 ml) de água = 50,1 (18,30 ml) de P123 = 0,021 (2,4834 g).

Amostra 12-W50.0109.80

Inicialmente foi adicionado em balão de fundo chato o P123 a água e o HNO₃. A solução foi mantida tampada, sob agitação e refluxo em temperatura constante de 80 °C durante toda síntese. Após 40 min foi adicionado o TSBA e mantido em agitação por 5 h. O material mantido aberto a 40 °C por 190 h até completa evaporação dos solventes. Os sólidos obtidos foram calcinados diretamente a 600 °C por 4 h forno Lindberg Blue da Thermo Scientific. As amostras foram resfriadas até temperatura ambiente e então desagregadas em gral. As proporções utilizadas em relação ao TSBA (5,4425 g) foram: razões molares de HNO₃ = 2,4 (3,35 ml) de água = 50,0 (19,90 ml) de P123 = 0,019 (2,4908 g).

Amostra 13A-W50.0307.80 e 13B-W50.0307.80.PS

Inicialmente foi adicionado em balão de fundo chato o P123 a água e o HNO₃. A solução foi mantida tampada, sob agitação e refluxo em temperatura constante de 80 °C durante toda síntese. Após 1 h foi adicionado o TSBA e mantido em agitação por mais 1 h. A solução foi transferida para um béquer aberto e mantida em agitação para evaporação parcial dos solventes. Após redução de cerca de 60 % a solução foi separada em duas e em uma delas (amostra 13B) foi adicionado o PS na forma de pó e agitado por 15 min. Os materiais foram transferidos para placas de petri e mantidos a temperatura ambiente por 12 h. Foram então colocados a 80 °C por 4 h e calcinados diretamente a 600 °C por 4 h forno Lindberg Blue da Thermo Scientific. As amostras foram resfriadas até temperatura ambiente e então desagregadas em gral. As proporções utilizadas em relação ao TSBA (2,6804 g) foram: razões molares de HNO₃ = 0,4 (2,17 ml) de água = 50,0 (7,80 ml) de P123 = 0,010 (0,6227 g) e razão mássica de PS = 0,2 (0,5904 g).

Amostra 14-W50.0407.80

Inicialmente foi adicionado em balão de fundo chato a água e o HNO_3 . A solução foi mantida tampada, sob agitação e refluxo em temperatura constante de $80\text{ }^\circ\text{C}$ durante toda síntese. Após 10 min foi adicionado o TSBA e mantido em agitação por mais 1 h. A solução foi transferida para um béquer aberto e mantida em agitação para evaporação parcial dos solventes. Após redução de cerca de 60 % a solução foi e tampada e envelhecida em temperatura ambiente por 72 h. Foi então colocada a $80\text{ }^\circ\text{C}$ por 5 h e calcinados diretamente a $600\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h forno Lindberg Blue da Thermo Scientific. A amostra foi resfriada até temperatura ambiente e então desagregada em gral. As proporções utilizadas em relação ao TSBA (2,6445 g) foram: razões molares de HNO_3 2N = 0,4 (2,03 ml) de água = 50,0 (9,67 ml).

Amostra 15-W100.0606.80.PS

Inicialmente foi adicionado em balão de fundo chato o P123 a água. A solução foi mantida tampada, sob agitação e refluxo em temperatura constante de $80\text{ }^\circ\text{C}$ durante toda síntese. Após 30 min h foi adicionado o TSBA mantendo em agitação por mais 1 h. Foi adicionado o HNO_3 e mantido por 1 h. A solução foi transferida para um béquer aberto e mantida em agitação para evaporação parcial dos solventes. Após redução de cerca de 60 % foi adicionado o solução de isopropanol e PS e agitado por 15 min. Foram então colocados a $80\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h e calcinados diretamente a $600\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h forno Lindberg Blue da Thermo Scientific. As amostras foram resfriadas até temperatura ambiente e então desagregadas em gral. As proporções utilizadas em relação ao TSBA (3,0370 g) foram: razões molares de HNO_3 = 3,3 (2,56 ml) de água = 92,4 (20,50 ml) de P123 = 0,005 (0,3931 g) e razão mássica de PS = 0,8 (2,5304 g).

Amostra 16A-W100.3006.80 e 16B-W100.3006.80PS

Inicialmente foi adicionado em balão de fundo chato o P123 a água e o HNO_3 . A solução foi mantida tampada, sob agitação e refluxo em temperatura constante de $80\text{ }^\circ\text{C}$ durante toda síntese. Após 1 h foi adicionado o TSBA e mantido em agitação por mais 1 h. A solução foi transferida para um béquer aberto e mantida em agitação para evaporação parcial dos solventes. Após redução de cerca de 60 % a solução foi separada em duas e em uma delas foi adicionado o uma solução concentrada de PS em isopropanol e agitado por 15 min. Os materiais foram transferidos para placas de petri e mantidos a temperatura ambiente por 24 h. Foram então colocados a $80\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h e calcinados diretamente a $600\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h forno Lindberg Blue da Thermo Scientific. As amostras foram resfriadas até temperatura ambiente e então desagregadas em gral. As proporções utilizadas em relação ao TSBA (2,4150 g) foram: razões molares de $\text{HNO}_3 = 3,2$ (1,96 ml) de água = 104,7 (18,48 ml) de P123 = 0,006 (0,3442 g) e razão mássica de PS = 0,8 (2,0275 g).

A Tabela IV.5 mostra as condições de síntese das amostras 01 até 16. Os valores reportados para os reagentes são as razões molares dos reagentes por mol de TSBA, exceto os precursores de Ce e Zr que apresentam o teor dos seus óxidos. Apresenta também as temperaturas e tempos das etapas da síntese e a sequência utilizada.

Tabela IV.5: Resumo das sínteses realizadas nas amostras 01 até 16. Razões molares dos reagentes em função do TSBA, temperaturas e tempos das etapas.

Amos.	Solvente Orgânico		HNO ₃	H ₂ O	Modelo		Precusores AC		Síntese (°C)	Sequência	Envelh. (°C / h)	Secag. (°C / h)	Taxa calc. (°Cmin ⁻¹)
	EtOH	IsOH			P123	PS	Ce	Zr					
01	37,1	0,0	2,3	0,0	0,021	0,5	5,3%	4,7%	40	P123+EtOH → HNO ₃ [ACCe+ACZr+EtOH+HNO ₃] → TSBA (2h) → PS (3h)	---	25 / 36 120 / --	0
02	35,1	0,0	2,9	0,0	0,018	1,0	4,6%	4,1%	40	P123+EtOH → HNO ₃ → ACCe+ACZr → TSBA (5h)	25 / 60	25 / 24 40 / 48 50 / 120	1
03	40,9	0,0	2,9	0,0	0,021	0,0	0,0%	0,0%	20	P123+EtOH → HNO ₃ → TSBA (5h)	---	60 / 48	1
04	38,3	0,0	2,7	0,0	0,019	0,0	0,0%	0,0%	40	P123+EtOH → HNO ₃ → TSBA (5h)	---	60 / 48	1
05	40,0	0,0	2,3	0,0	0,020	0,0	0,0%	0,0%	40	P123+EtOH → HNO ₃ → TSBA (5h)	---	40 / 120 60 / 120	0
06	41,6	0,0	2,4	0,0	0,021	0,0	0,0%	0,0%	80	P123+EtOH → HNO ₃ → TSBA (5h)	---	40 / 190 60 / 120	0
07	8,1	6,2	0,5	4,0	0,005	0,1	0,0%	0,0%	80	TSBA+ISOH → H ₂ O+HNO ₃ (1h) → red. → (3h //) P123+EtOH (1h) → 50% PS/ISOH	60 / 36	40 / 72	0
08	4,1	18,8	0,8	4,1	0,001	0,0	0,0%	0,0%	80	TSBA+ISOH → H ₂ O + HNO ₃ (1,5h) → red. → (3h //) P123+EtOH (1h)	60 / 24	40 / 96 120 / 4	0
09	0,0	38,7	2,4	4,0	0,014	0,0	0,0%	0,0%	80	TSBA+ISOH → H ₂ O (1,5) → HNO ₃ (2h) → red. → (4h //) P123+EtOH (1h)	---	40 / 96 120 / 4	0
10	0,0	24,9	0,4	19,3	0,007	0,0	4,4%	3,0%	80	P123+ISOH+ACs → H ₂ O + TSBA (0,5) → HNO ₃ (5h)	---	100 / --	0
11	0,0	0,0	2,4	50,1	0,021	0,0	0,0%	0,0%	40	P123+H ₂ O+HNO ₃ (0,6h) → TSBA (5h)	---	40 / 190	0
12	0,0	0,0	2,4	50,0	0,019	0,0	0,0%	0,0%	80	P123+H ₂ O+HNO ₃ (0,6h) → TSBA (5h)	---	40 / 190	0
13	0,0	0,0	3,2	39,8	0,010	0,2	0,0%	0,0%	80	P123+H ₂ O+HNO ₃ (1h) → TSBA (1h) → red → 50% PS	---	25 / 12 80 / 4	0
14	0,0	0,0	0,4	50,0	0,000	0,0	0,0%	0,0%	80	H ₂ O + HNO ₃ → TSBA (1h) → red. →	25 / 72	80 / 5	0
15	0,0	0,0	3,3	92,4	0,005	0,8	0,0%	0,0%	80	P123+H ₂ O → TSBA (1h) → HNO ₃ (1h) → red. → PS	---	80 / 4	0
16	0,0	0,0	3,2	104,7	0,006	0,8	0,0%	0,0%	80	P123+H ₂ O+HNO ₃ (1h) → TSBA (1h) → red → 50% OS+ISOH	---	25 / 24 80 / 4	0

4.6. Caracterização

4.6.1. Adsorção e dessorção de nitrogênio

O termo adsorção foi criado em 1881 por Kaiser para descrever o aumento da concentração de moléculas de gás nas vizinhanças das superfícies dos sólidos, um fenômeno previamente observado por Fontana e Scheele em 1777. O processo de adsorção é uma tendência genérica de todos os sólidos reduzindo a tensão superficial^[161]. A adsorção ocorre toda vez que uma superfície sólida é colocada em contato com um gás ou líquido e é definida como um enriquecimento do material próximo a superfície do sólido, ou o aumento da densidade / concentração do fluido nas proximidades da interface^[162-164].

Medidas de sorção gasosa são amplamente utilizadas na determinação da área superficial específica e na distribuição do tamanho de poros de materiais sólidos. Exemplos dessa aplicação são materiais para adsorventes industriais, catalisadores, pigmentos, cerâmicas. Neste contexto defini-se como *Adsorção* o processo de concentração de um ou mais materiais gasosos na superfície de um sólido. Se o processo ocorre no sentido inverso, diminuindo a concentração do gás na superfície, é denominado de *Dessorção*. Experimentalmente esses dois termos são muito utilizados adjetivamente para indicar a direção no qual os valores de adsorção foram encontrados. Deste modo a *Histerese de Adsorção* surge quando as curvas de adsorção e dessorção possuem desvios uma da outra. O material sólido é o *Adsorvente* enquanto que o gás adsorvível (com a habilidade de ser concentrada na superfície do sólido) é o *Adsorativo*. Uma vez adsorvido é denominado *Adsorvato*. Quando as forças intermoleculares entre o adsorativo e o adsorvente são fracas, como as interações entre moléculas de gases, este fenômeno é chamado de *Fisissorção*, se envolvem ligações químicas é chamado de *Quimissorção*. Caso ocorra a penetração das moléculas do adsorativo no interior do adsorvente o processo recebe o nome de *Absorção*. Em muitos casos, na dificuldade de se separar a adsorção da absorção, o termo *Sorção* é utilizado e também as seus derivados *Sorvente*, *Sorvato* e *Sortivo*^[165]. Em uma mesma temperatura a relação entre a quantidade de gás adsorvido em uma superfície adsorvente e a pressão de equilíbrio é definida como *Isoterma de Adsorção*^[165]. Nestas medidas podem ser observados os parâmetros de área superficial específica, volume de poro e distribuição de tamanho poro^[161].

O método Brunauer-Emmett-Teller (BET), aplicado à faixa de linearidade na isoterma que é restrita e limitada a p/p^0 entre 0,05 a 0,30, se tornou o procedimento padrão mais amplamente utilizado para a determinação da área superficial de materiais finamente divididos e porosos [165].

Materiais sólidos adsorventes possuem classificação, conforme IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), como microporosos quando possuem poros com tamanho menor que 2,0 nm; mesoporosos quando compreendidos entre 2,0 nm e 50 nm e macroporosos quando maior que 50 nm [110,161,164,165].

As isotermas de sorção e dessorção de nitrogênio das amostras na forma de pó finamente dividido foram obtidas a 77 K utilizando equipamento Autosorb-1 da Quantachrome Instruments. As amostras foram submetidas ao pré-tratamento térmico a 250 °C por 24 h sob vácuo. O cálculo da área superficial foi realizado pelo método BET multiponto e as análises da distribuição do tamanho de poros e volume de poros calculados pelo modelo DFT (*density functional theory*) e pelo modelo Monte Carlo considerando o modelo de equilíbrio NLDFT para poro cilíndrico de carbono à 77 K [129]. Previamente as amostras foram submetidas a processo de degasagem a 250 °C sob vácuo por 48 horas.

4.6.2. Difração de raios X – DRX

Nesta técnica um feixe raios X colimado (com comprimento de onda de 0,5 Å a 2,0 Å) incide sobre a amostra sendo difratado pelas fases cristalinas presentes de acordo com a lei de Bragg: comprimento de onda $\lambda = 2d\sin\theta$, onde d é o espaçamento entre os planos cristalinos e θ é o ângulo de incidência. A intensidade dos raios X difratados é medida em função do ângulo de incidência 2θ gerando padrões de difração que são utilizados para a identificação das fases cristalinas e para medir as propriedades estruturais, incluindo deformação, tamanho e orientação de cristalitos. Também é utilizada para determinar perfis de concentração, espessuras de filmes, arranjo atômico em materiais amorfos ou semicristalinos, multicamadas e identificação de defeitos estruturais [166].

Os difratogramas foram obtidos utilizando o difratômetro Philips PANalytical, modelo PW170, usando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,15418 \text{ nm}$) operado a 40 kV e 30 mA. Os difratogramas foram obtidos com o uso de $2\theta = 10^\circ$ a $2\theta = 80^\circ$ com passo de $0,061^\circ$.

4.6.3. Fluorescência de raios X

A fluorescência de raios X é uma técnica de análise multielementar fornecendo informações qualitativas em relação à composição química de um material. É baseada na detecção de raios X característicos emitidos de cada elemento químico quando a amostra é irradiada com prótons, elétrons, raios X ou gama^[167].

A composição química foi obtida utilizando espectrômetro de fluorescência de raios X por energia dispersiva marca Shimadzu, modelo EDX-720, equipado com tubo de raios X de ródio com tensão de 50 keV. Os ensaios foram realizados em atmosfera de ar com colimador de 10 mm e feitas leituras do elemento sódio até o elemento urânio durante 100 segundos. A dosagem qualitativa dos elementos foi calculada pela análise da área sob os sinais encontrados nos espectros resultantes na forma de intensidade do feixe resultante (cps/ua) versus energia (keV).

4.6.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Normalmente é a primeira técnica analítica utilizada quando se quer uma rápida visualização da superfície da amostra com resolução superior à oferecida pela microscopia ótica. É principalmente usada para obtenção de imagens de alta ampliação^[166]. O princípio dessa técnica é baseado na emissão de um feixe de elétrons, chamados de elétrons primários, que varre constantemente a superfície do material a ser analisado. O resultado da interação da amostra com os elétrons é a emissão de uma série de radiações, tais como: elétrons secundários, elétrons retroespalhados, elétrons Auger, raios X característicos, fótons, etc. Essas radiações

emitidas são captadas por detectores fornecendo informações sobre a superfície analisada: topografia, composição, cristalografia ^[168,169].

Todas as amostras analisadas foram depositadas em uma fita de carbono e recobertas com carbono para tornar a superfície do material condutivo, utilizando o equipamento Denton Vacuum – Desk II com pressão na faixa de 50 mtorr a 100 mtorr. As amostras foram analisadas utilizando microscópio eletrônico de varredura JEOL modelo JSM 6360LV.

4.6.5. Espectroscopia dispersiva de energia de raios X (EDS)

Esta técnica é baseada na captura e dispersão de energia de raios X característicos de cada elemento químico, emitidos na incidência sobre a superfície da amostra de radiação de alta energia, normalmente elétrons. O espectro gerado consiste em uma série de sinais representativos do tipo e da quantidade relativa de cada elemento presente na amostra. Os espectrômetros EDS são frequentemente associados a equipamentos de coluna de emissão de elétrons, como por exemplo, o MEV ^[166].

As amostras foram analisadas utilizando-se espectrômetro dispersivo de energia Thermo Noran modelo Quest acoplado ao microscópio eletrônico de varredura JEOL modelo JSM 6360LV.

4.6.6. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Uma pequena quantidade de cada amostra foi dispersa em etanol absoluto e colocada em banho de ultrassom por 15 minutos formando uma solução ligeiramente turva. Posteriormente, três gotas desta solução foram depositadas sobre uma grade tipo *Holey Carbon* e secadas em temperatura ambiente por no mínimo 48 horas.

As amostras foram analisadas em Microscópio Eletrônico de Transmissão Tecnai G2-12 - SpiritBiotwin FEI - 120 kV. Algumas amostras também foram analisadas no Microscópio Eletrônico de Transmissão Tecnai G2-20 - SuperTwin FEI - 200 kV para melhor resolução e visualização dos padrões de mesoporos gerados.

4.6.7. Análise térmica

A análise térmica é um conjunto de técnicas onde as propriedades físico-químicas e mecânicas de um material são analisadas em função da temperatura e da variação controlada da temperatura. É geralmente associada aos estudos dos processos de catálise, corrosão, expansão térmica, diagramas de fases e transformações de fases. As técnicas mais comuns da análise térmica são: *Termogravimetria* (TG ou TGA), *Análise térmica diferencial* (DTA) e *Calorimetria exploratória diferencial* (DSC)^[170]:

As análises TG das amostras foram realizadas no TGA 2950 Hi Res Thermogravimetric Analyzer da TA Instruments com fluxo de ar sintético na vazão de 50 ml.min⁻¹. Os ensaios foram medidos de 25 °C a 950 °C com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹.

As análises DSC foram realizadas utilizando o 2920 Modulated DSC da TA Instruments com fluxo de nitrogênio na vazão de 50 ml.min⁻¹. Os ensaios foram medidos de 25 °C a 400 °C com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹.

4.6.8. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho médio por transformada de Fourier – FTIR

A radiação infravermelha representa a parte do espectro eletromagnético compreendida entre a radiação visível e radiação microondas. Possui comprimento de onda entre aproximadamente 10⁻⁶ m e 10⁻⁴ m. Outra unidade utilizada para descrever a posição espectral é o “número de onda” que é o inverso do valor do comprimento de

onda sendo normalmente expresso em cm^{-1} (compreendida, então, entre 10^4 cm^{-1} e 10^2 cm^{-1} aproximadamente). Quando uma molécula absorve radiação eletromagnética a sua energia total é aumentada. A energia total da molécula é dividida em eletrônica, vibracional, rotacional e translacional. A radiação infravermelha possui energia suficiente para promover transições de níveis das energias vibracionais, rotacionais e translacionais das moléculas, mas não possui energia suficiente para as transições eletrônicas. A espectroscopia de infravermelho é o estudo das transições entre os vários níveis de energia através da absorção da radiação infravermelha incidente, características de cada tipo de molécula ^[167,171]. Deste modo os tipos e as concentrações das ligações químicas presentes podem ser identificados ^[166].

Foram confeccionadas pastilhas de brometo de potássio, KBr, contendo aproximadamente 1 % em massa das amostras. Cada pastilha foi analisada no espectrofotômetro Thermo Nicolet Nexus 470 FT-IR da Thermo Electron Corporation, submetidas à análise direta. Os espectros foram obtidos entre 4.000 cm^{-1} e 400 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} e 64 leituras.

CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Catalisador Comercial

5.1.1. Adsorção e dessorção de nitrogênio

As isothermas de sorção gasosa obtida para o *washcoat* comercial, calcinado a 600 °C e a 1000 °C e as distribuições de tamanho de poros são mostradas na Figura 5.1.

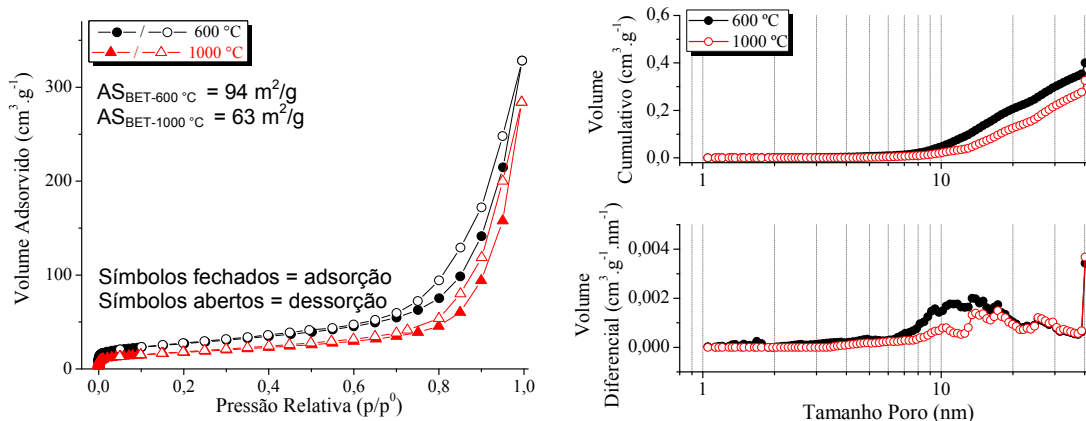


Figura 5.1: Isothermas de sorção gasosa (esq.) e distribuição de tamanho de poro (dir.) da amostra do *washcoat* comercial.

As faixas intermediárias das isothermas, entre p/p^0 igual a 0,1 e p/p^0 igual a 0,7, são quase horizontais e sobem rapidamente a partir de p/p^0 igual a 0,7 até p/p^0 igual a 1,0. Apresentam um discreto ciclo de histerese a partir de $p/p^0 = 0,4$ até $p/p^0 = 1,0$, o qual é melhor definido a partir de $p/p^0 = 0,7$. É possível notar também a transição da adsorção monocamada para a adsorção multicamada em baixa pressão relativa.

Os valores de área superficial específica, obtidos pelo método BET, são de 94 m²g⁻¹ (+/- 5 m²g⁻¹) para a amostra calcinada a 600 °C e de 63 m²g⁻¹ (+/- 3 m²g⁻¹) para a amostra calcinada a 1000 °C.

As distribuições de tamanho de poro mostram a presença de poros a partir de aproximadamente 6 nm. É possível observar que o volume cumulativo, até o limite da análise de 40 nm, não evidencia o término da distribuição. Tais evidências sugerem a presença de mesoporos, mas com frações de macroporos. Tanto na amostra tratada a

600 °C quanto a 1000 °C o tamanho médio encontrado é de 40 nm, porém, o formato da distribuição sugere a possibilidade de tamanho médio maior.

O volume de poros encontrado foi de $0,40 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ ($\pm 0,02 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$) para a amostra tratada a 600 °C e de $0,33 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ ($\pm 0,02 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$) para a amostra a 1000 °C.

A Tabela V.1 apresenta os resultados obtidos para o *washcoat*. As reduções reportadas foram calculadas pela subtração do valor encontrado na amostra tratada a 1000 °C pelo valor encontrado na amostra tratada a 600 °C sendo reportado como redução percentual de área superficial [71,155].

Tabela V.1: Resultados da adsorção gasosa para o *washcoat*.

Calcinação 600 °C			Calcinação 1000 °C			Redução S_{BET} (%)	Redução Tam. (%)	Isoterma / Histerese
S_{BET} (m^2g^{-1})	Tam. (nm)	Vol. (cm^3g^{-1})	S_{BET} (m^2g^{-1})	Tam. (nm)	Vol. (cm^3g^{-1})			
94 (± 5)	40 (± 2)	0,40 ($\pm 0,02$)	63 (± 3)	40 (± 2)	0,33 ($\pm 0,02$)	34 (± 3)	---	II / H3

S_{BET} = área superficial específica; Tam. = tamanho médio de poros, Vol. = volume de poros

As isotermas apresentadas do *washcoat* são mais características de sólidos não porosos ou macroporosos, isotermas Tipo II e as histereses observadas são do Tipo H3 que, de acordo a IUPAC [165] indicam a presença de sólidos mesoporosos e macroporosos oriundos de aglomerados de partículas lamelares com poros no formato de fendas. As isotermas das amostras calcinadas a 600 °C e a 1000 °C são praticamente idênticas sugerindo pequena variação morfológica entre as duas temperaturas de tratamento. A amostra calcinada em maior temperatura apresenta uma pequena redução no volume adsorvido que pode ser relacionado com a menor área superficial específica [172]. Os valores de tamanho médio de poros não são representativos, pois, os dados utilizados não abrangem a completa distribuição de tamanho de poro, limitados pelo método utilizado em 40 nm. Os volumes de poros observados nas amostras mostram redução com o aumento da temperatura sugerindo juntamente com a redução da área superficial específica a coalescência dos poros com o aumento da temperatura.

As isotermas reportadas por Papavasiliou e colaboradores ^[155] para *washcoat*, sintetizado por meio das técnicas de coprecipitação e de impregnação, também são do Tipo II com histereses H3 com área superficial específica informada entre 126 m²g⁻¹ e 200 m²g⁻¹ e redução de área superficial entre 41 % e 51 % para tratamentos de 600 °C e 900 °C. Os resultados reportados por Zhou e colaboradores ^[78,71] para *washcoat*, sintetizado por meio das técnicas de coprecipitação, sol-gel, microemulsão e impregnação apresentam isotermas do Tipo II com histereses H3 e valores de área superficial específica entre 152 m²g⁻¹ e 358 m²g⁻¹ para tratamento térmico 500 °C e entre 11 m²g⁻¹ e 93 m²g⁻¹ para tratamento térmico 1000 °C. Apresentam redução da área superficial específica entre 72 % e 85 %. Chem e colaboradores ^[173] obtiveram para *washcoat* sintetizado por coprecipitação isotermas Tipo II com histerese H3 e Tipo IV com histerese H2, área superficial específica encontrada por esses autores entre 110 m²g⁻¹ e 130 m²g⁻¹ para amostras tratadas a 600 °C e 20 m²g⁻¹ e 42 m²g⁻¹ para amostras tratadas a 1000 °C. Observa-se similaridade do *washcoat* analisado neste trabalho com aqueles reportados em literatura produzidos por diversas técnicas, tanto no tipo de isoterma e de histerese quanto nos valores de área superficial específica.

5.1.2. Difração de raios X – DRX

Os difratogramas de raios X das amostras do *washcoat* como coletado, tratado a 600 °C e tratado a 1000 °C são mostrados na Figura 5.2. Mostram reflexões de baixa intensidade com ângulos 2θ próximos de 29 °, 34 °, 48 ° e 57 °. Conforme reportado por Zhou e colaboradores ^[78,71] estas reflexões podem ser indexadas, respectivamente, aos planos (111), (200), (220) e (311) correspondentes, principalmente, à estrutura cúbica de face centrada (estrutura fluorita) do CeO₂. Estas reflexões também podem ser relacionada à estrutura da solução sólida Ce_xZr_{1-x}O₂ formada onde ocorre a introdução de espécies Zr⁴⁺ na rede do CeO₂. De acordo com Papavasiliou e colaboradores ^[155] as reflexões características do CeO₂ (JCPDS 34-0394) são localizados em $2\theta = 28,68^\circ$, $33,18^\circ$, $47,58^\circ$ e $56,48^\circ$ e a incorporação de Zr na rede do Ce pode causar um ligeiro deslocamento das reflexões para 2θ maiores. Nos resultados reportados por Chem e colaboradores ^[173] estas reflexões também são

relacionadas à solução sólida formada pela fase cúbica do CeO_2 com incorporação das espécies Zr^{4+} na rede cristalina. Nos resultados reportados por Kaspar e Fornasiero ^[174] são referentes ao sistema $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$, por Zhao e colaboradores ^[175] ao sistema $\text{Ce}_{0,67}\text{Zr}_{0,33}\text{O}_2$ e por Xiao e colaboradores ^[34] ao sistema $\text{Ce}_{0,65}\text{Zr}_{0,35}\text{O}_2$ obtido por método sol-gel.

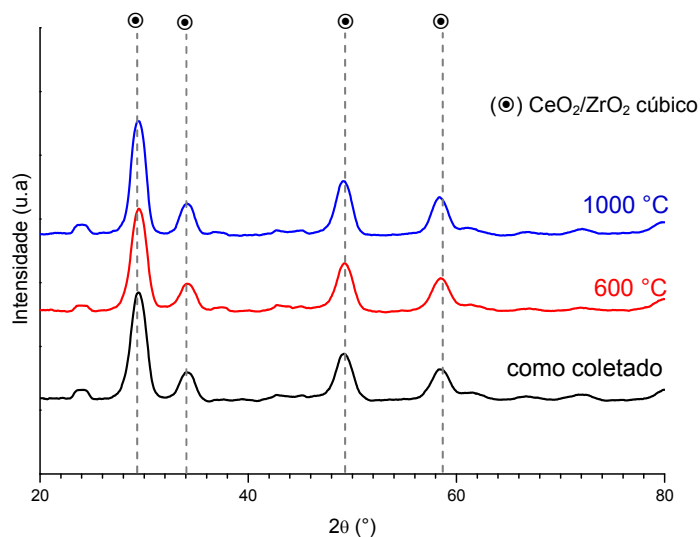


Figura 5.2: Difratogramas de raios X do *washcoat* como coletado, tratado a 600° C e a 1000° C.

Não foram observadas diferenças nas intensidades e nos ângulos das reflexões entre as amostras de *washcoat* não tratado, tratado a 600 °C e tratado a 1000 °C. Isto indica que o material analisado já estava estabilizado em temperaturas de 1000 °C ou que possui grande estabilidade térmica.

A baixa intensidade das reflexões em relação ao ruído da linha de base e elevado valor da base sugerem a presença de material amorfo ou semicristalino em todas as amostras analisadas, dificultando a identificação precisa das estruturas cristalinas quando presentes.

5.1.3. Fluorescência de raios X

Na amostra de *washcoat* analisada observa-se composição de 37 % de óxido de alumínio, 35 % de óxido de zircônio e 16 % de óxido de cério. Os demais 12 % da

composição são óxidos de bário, níquel, neodímio e traços de lantânio, ítrio, háfnio, estrôncio e paládio. Os resultados são apresentados na Tabela V.2.

Tabela V.2: Resultados encontrados por fluorescência de raios X para a amostra de *washcoat*.

Componentes (óxidos)	Teor (%)
Al ₂ O ₃	36
ZrO ₂	35
CeO ₂	16
BaO	6
NiO	3
Nd ₂ O ₃	2
La ₂ O ₃	1
Y ₂ O ₃ /HfO ₂ /SrO/PdO	1

Resultados reportados por Kang e colaboradores ^[176] mostram para catalisadores comerciais teores de cério e de zircônio próximos de 5 % o que representa estequiometricamente cerca de 6 % de CeO₂ e 7 % de ZrO₂.

5.1.4. Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia dispersiva de energia de raios X

As imagens obtidas ao MEV, com detector de elétrons retroespalhados, na seção polida do catalisador comercial são mostradas na Figura 5.3. É possível observar, em diversas ampliações, a estrutura celular com os canais paralelos de perfil quadrado do suporte e a sua estrutura porosa, juntamente com a camada de *washcoat* que se apresenta depositada sobre as paredes internas dos canais. Nas Figuras 5.3 B e C observa-se claramente a estrutura macroporosa do suporte e da *washcoat*. Nas Figuras 5.3 C e na Figura 5.3 D foram observados diversos grãos presentes na composição do *washcoat* sendo possível perceber aparência de duas camadas de deposição. A camada mais próxima do suporte apresenta grãos mais grosseiros com poros entre eles enquanto a mais externa apresenta grãos menores em uma matriz compacta. Esses resultados obtidos ao MEV são similares aos resultados reportados em literatura ^[3,8,30,177] na caracterização de catalisadores veiculares ao MEV.

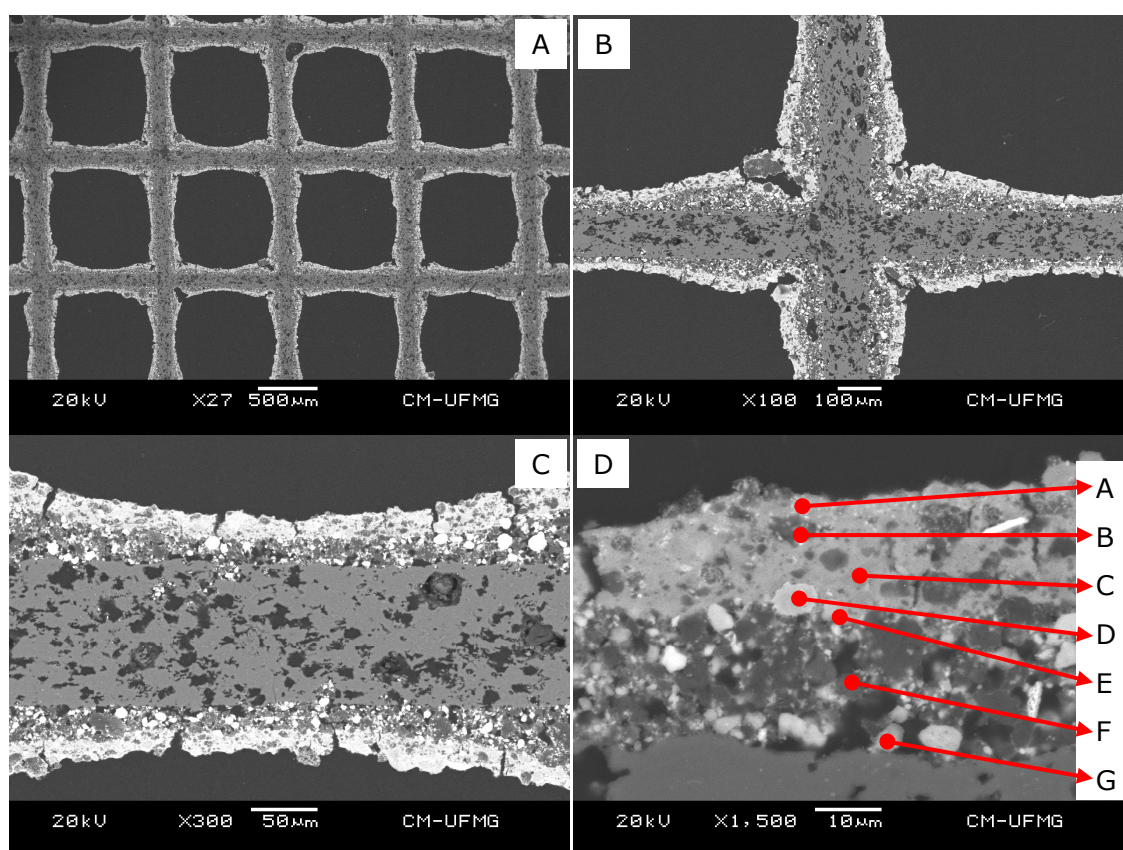


Figura 5.3: Imagens obtidas ao MEV para o catalisador em diversas ampliações. Letras A até G representam os 7 pontos analisados.

As microanálises obtidas por EDS realizadas em diversas fases visualizadas, ordenadas de A até G são mostrados na Tabela V.3 e nas Figuras 5.4 até Figura 5.10.

Tabela V.3: Microanálise realizada por EDS em diversas fases visualizadas, identificadas como Ponto A até Ponto G.

Elemento	Ponto A (%) m/m	Ponto B (%) m/m	Ponto C (%) m/m	Ponto D (%) m/m	Ponto E (%) m/m	Ponto F (%) m/m	Ponto G (%) m/m
O	3	5	3	2	3	8	3
Al	4	20	3	1	5	32	4
Zr	24	14	29	---	26	4	19
Ba	23	22	7	---	---	10	18
Ce	18	25	29	---	42	5	30
Nd	10	---	11	---	9	---	6
Si	---	---	1	---	---	---	---
Ni	---	---	---	91	---	---	---

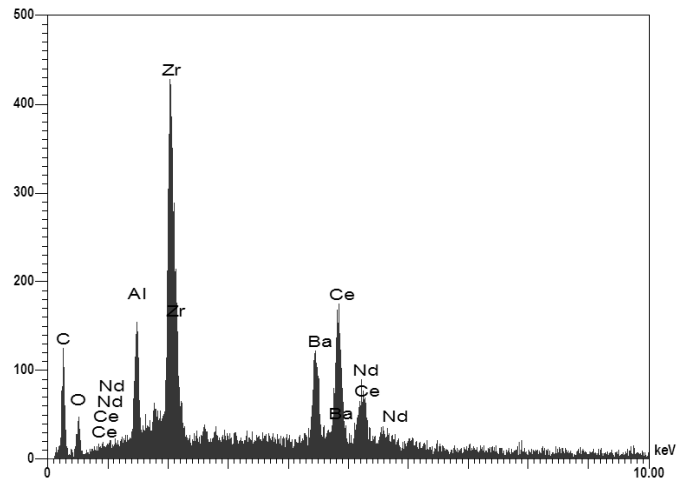


Figura 5.4: Microanálise no ponto A.

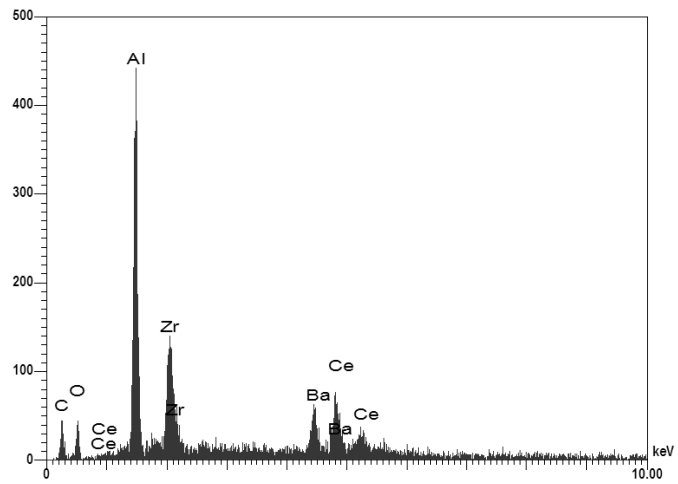


Figura 5.5: Microanálise no ponto B.

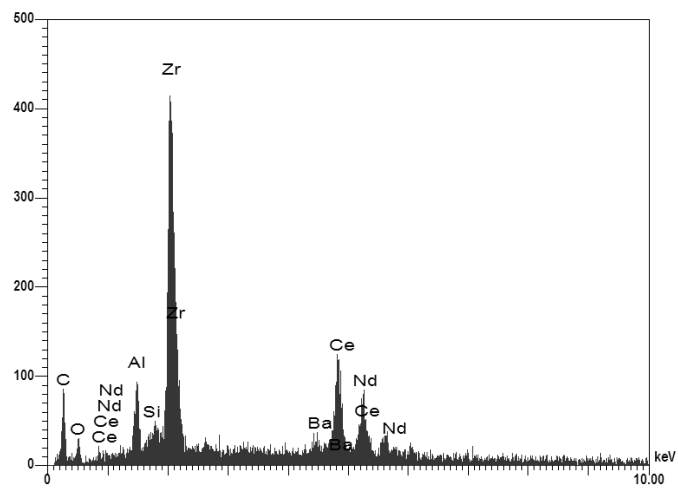


Figura 5.6: Microanálise no ponto C.

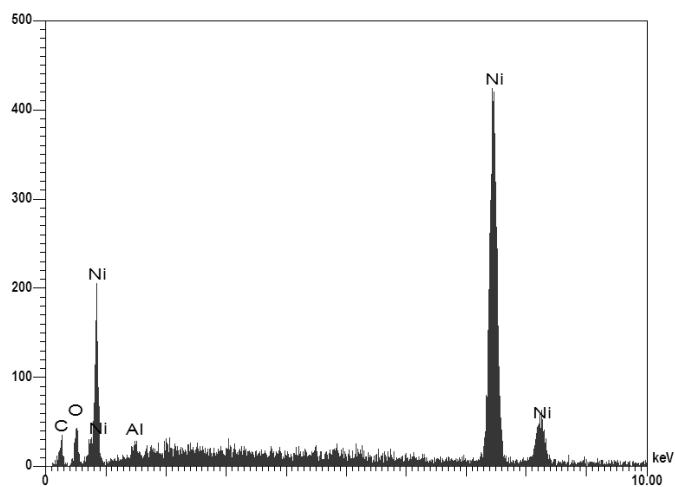


Figura 5.7: Microanálise no ponto D.

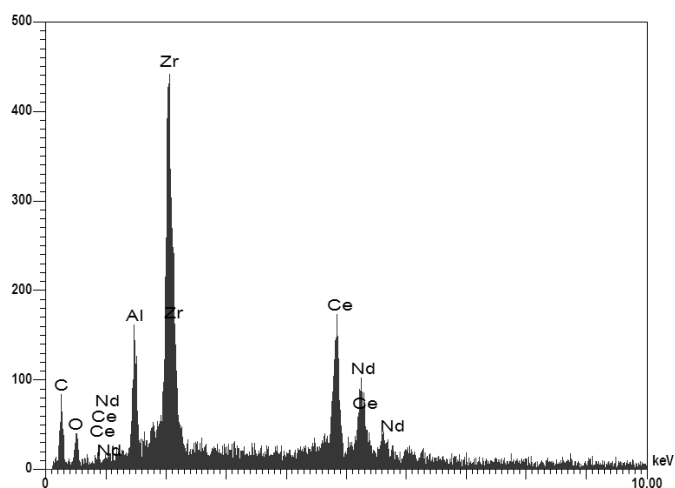


Figura 5.8: Microanálise no ponto E.

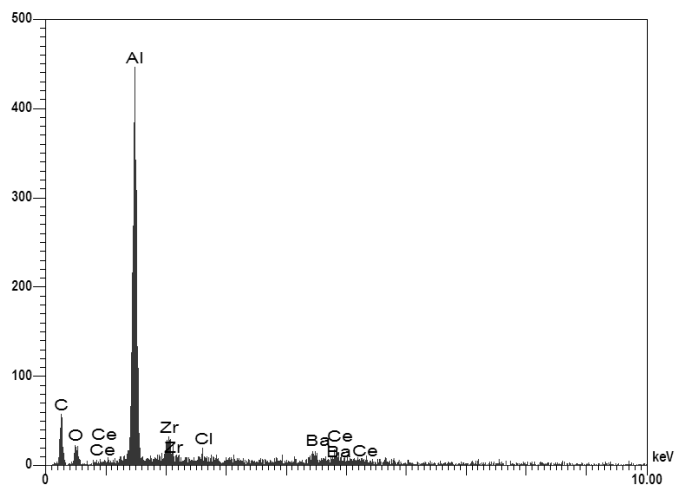


Figura 5.9: Microanálise no ponto F.

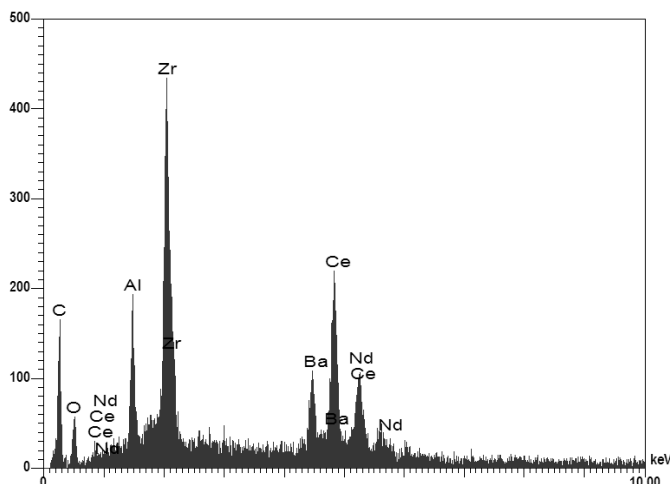


Figura 5.10 Microanálise no ponto G.

Pelas microanálises realizadas foi observada a composição predominante de cada uma das regiões analisadas. São observadas partículas de composição diversa, sendo as mais escuras (ponto B e ponto F) com predominância do elemento alumínio e as mais claras (ponto A, ponto E e ponto G), assim como a matriz da camada externa (ponto C), de composição predominante de zircônio e cério ou de zircônio, cério e bário. Foi observada também uma partícula de composição predominante de níquel (ponto D).

Resultados reportados por Bernal e Colaboradores ^[178] também mostram estrutura de cordierita com canais quadrados e paralelos e deposição de *washcoat* em duas camadas sobre as paredes internas. Os resultados mostrados por Silva e colaboradores ^[179] evidenciam a estrutura da cordierita com deposição do *washcoat* e microanálises em diversos pontos. Resultados reportados por Kang e colaboradores ^[176] mostram para catalisadores comerciais teores de cério e de zircônio próximos de 5 % o que representa estequiometricamente cerca de 6 % de CeO₂ e 7 % de ZrO₂. Estes resultados são coerentes com os resultados obtidos no catalisador analisado neste trabalho corroborando com os dados obtidos.

5.1.5. Microscopia eletrônica de transmissão

As imagens típicas obtidas ao MET na amostra de *washcoat* são mostradas na Figura 5.11.

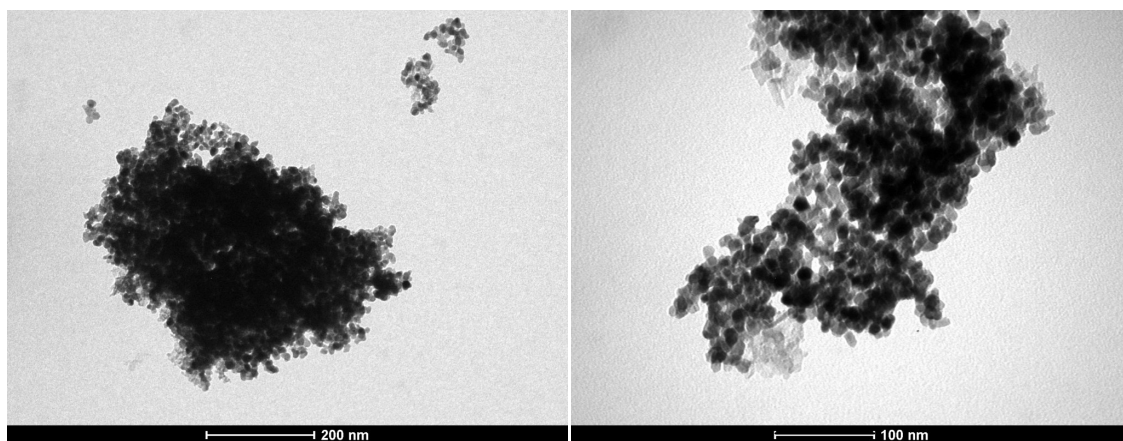


Figura 5.11: Imagens obtidas ao MET do *washcoat*.

Os resultados obtidos por MET mostram aglomerados de partículas com formas e dimensões variadas com a presença de poros entre as partículas. Resultados obtidos por Papavasiliou e colaboradores^[155], Wang e colaboradores^[71] mostram aglomerados de partículas com aspectos similares àqueles encontrados neste trabalho com a presença de partículas mais escuras associadas a Ce/Zr/LaO e mais claras associadas a Al₂O₃.

5.2. Planejamento de Experimento

5.2.1. Adsorção e dessorção de nitrogênio

Amostra de Referência – Y0

As isotermas de sorção gasosa obtida para a amostra Y0, calcinada a 600 °C e recalcinada a 1000 °C e as distribuições de tamanho de poros são mostradas na Figura 5.12.

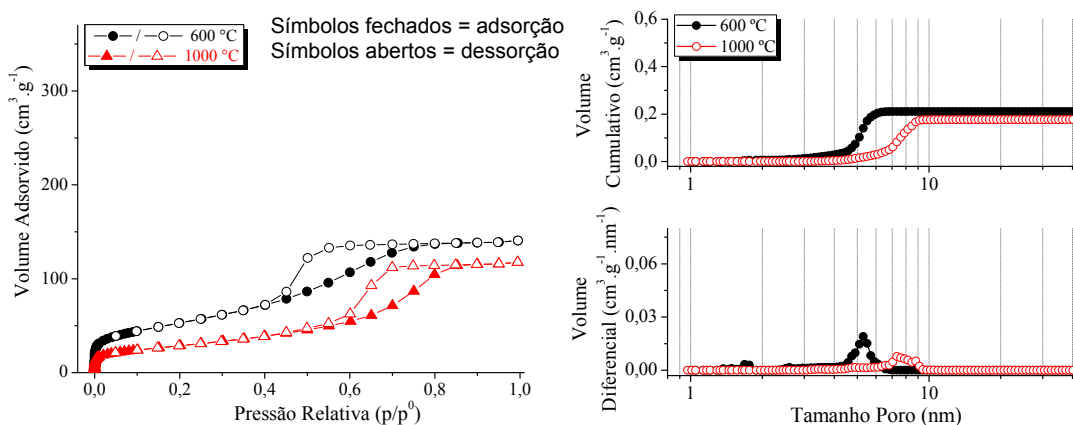


Figura 5.12: Isotermas de sorção gasosa (esq.) e distribuição de tamanho de poro (dir.) da amostra Y0.

Conforme mostrado na Figura 5.12 a transição da adsorção monocamada para a adsorção multicamada foi observada em baixa pressão relativa, menor que $p/p^0 = 0,05$. As faixas intermediárias das isotermas, entre p/p^0 igual a 0,1 e p/p^0 igual a 0,4, são ligeiramente inclinadas e sobem rapidamente a partir de p/p^0 igual a 0,4 formando ciclos de histereses bem definidos até $p/p^0 = 0,8$ para a amostra tratada a 600 °C e entre $p/p^0 = 0,5$ até $p/p^0 = 0,9$ para a amostra tratada a 1000 °C.

Os valores de área superficial específica, obtidos pelo método BET, são de 194 m².g⁻¹ (+/- 10 m².g⁻¹) para a amostra calcinada a 600 °C e de 105 m².g⁻¹ (+/- 5 m².g⁻¹) para a amostra calcinada a 1000 °C.

As distribuições de tamanho de poro mostram que os poros das duas amostras estão concentrados abaixo de 10 nm. Na amostra tratada a 600 °C os poros são encontrados em tamanhos entre aproximadamente 3 nm e 7 nm com tamanho médio de 5,5 nm (+/- 0,3 nm). Na amostra tratada a 1000 °C os poros são encontrados em tamanhos entre aproximadamente 5 nm e 9 nm com tamanho médio de 8,1 nm (+/- 0,4 nm).

O volume de poros encontrado foi de 0,21 cm³.g⁻¹ (+/- 0,01 cm³.g⁻¹) para a amostra tratada a 600 °C e de 0,18 cm³.g⁻¹ (+/- 0,01 cm³.g⁻¹) para a amostra a 1000 °C.

Os resultados são mostrados na Tabela V.4. As reduções reportadas foram calculadas pela subtração dos valores encontrados nas amostras tratadas a 1000 °C pelos

valores encontrados nas amostras tratadas a 600 °C sendo reportados como redução percentual de área superficial e tamanho médio de poro.

Tabela V.4: Resultados da adsorção gasosa para a amostra Y0.

Amostra	Calcinação 600 °C			Calcinação 1000 °C			Red. S_{BET} (%)	Red. Tam. (%)	Isoterma / Histerese
	S_{BET} (m^2g^{-1})	Tam. (nm)	Vol. (cm^3g^{-1})	S_{BET} (m^2g^{-1})	Tam. (nm)	Vol. (cm^3g^{-1})			
Y0	194 (+/- 10)	5,5 (+/- 0,3)	0,21 (+/- 0,01)	105 (+/- 5)	8,1 (+/- 0,4)	0,18 (+/- 0,01)	46 (+/- 5)	47 (+/- 5)	IV / H2

S_{BET} = área superficial específica; Tam. = tamanho médio de poros, Vol. = volume de poros

As isotermas apresentadas da amostra Y0 são caracterizadas como isotermas Tipo IV com histereses Tipo H2, conforme a IUPAC ^[165]. Indicam a presença de sólidos aglomerados ou compactados formando mesoporos com distribuição de tamanho irregular e forma indefinida. O deslocamento da histerese, da amostra tratada em maior temperatura, para maiores pressões relativas sugere aumento no tamanho de poro e redução da área superficial. A amostra calcinada em maior temperatura apresenta redução no volume adsorvido, tanto na isoterma quanto na distribuição de tamanho de poro, que também pode ser relacionado com a menor área superficial específica. É nítido o efeito da temperatura sobre as amostras conduzindo ao aumento do tamanho médio e redução do volume dos poros refletindo em redução da área superficial específica. Segundo Nascimento e colaboradores ^[172] a intensidade da adsorção é proporcional à área superficial específica, porosidade, volume específico e distribuição do tamanho dos poros, além dos grupos funcionais presentes na superfície. Nas duas amostras os poros encontrados estão na faixa de mesoporos, conforme a IUPAC ^[165].

Amostras para o DOE – A01 até A10

As isotermas de sorção obtidas das amostras do planejamento de experimentos (A01 até A10), calcinada a 600 °C e recalculada a 1000 °C, e as distribuições de tamanho de poros são mostradas da Figura 5.13 até a Figura 5.22.

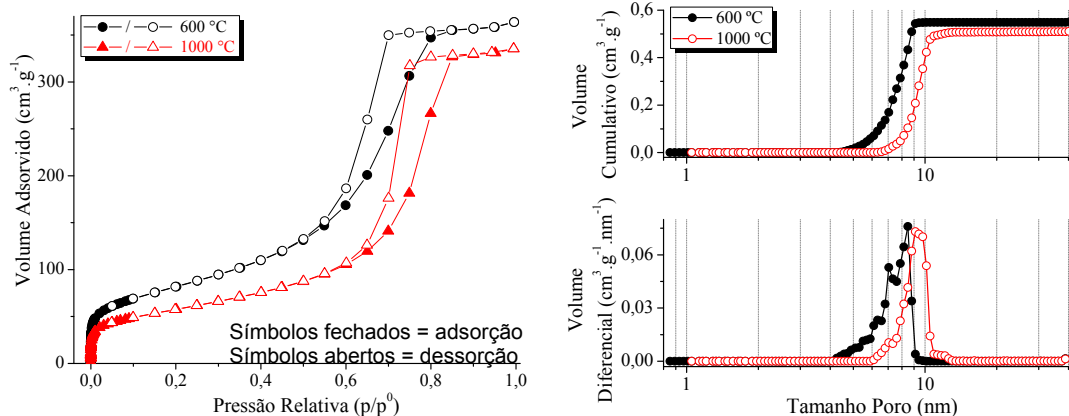


Figura 5.13: Isothermas de sorção gasosa (esq.) e distribuição de tamanho de poro (dir.) da amostra A01

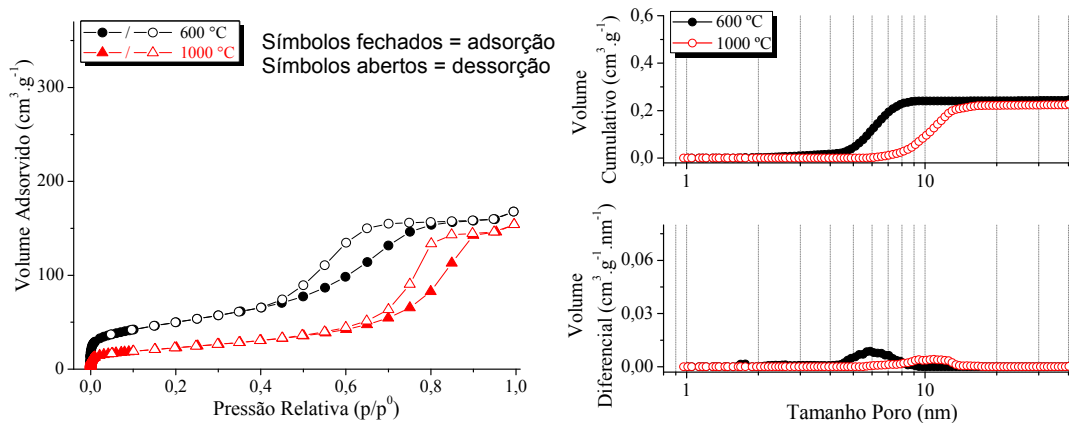


Figura 5.14: Isothermas de sorção gasosa (esq.) e distribuição de tamanho de poro (dir.) da amostra A02

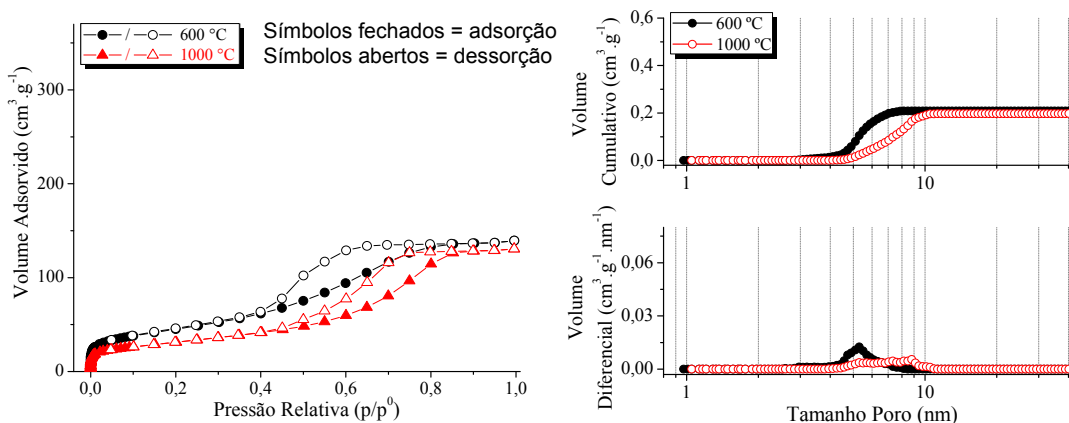


Figura 5.15: Isothermas de sorção gasosa (esq.) e distribuição de tamanho de poro (dir.) da amostra A03

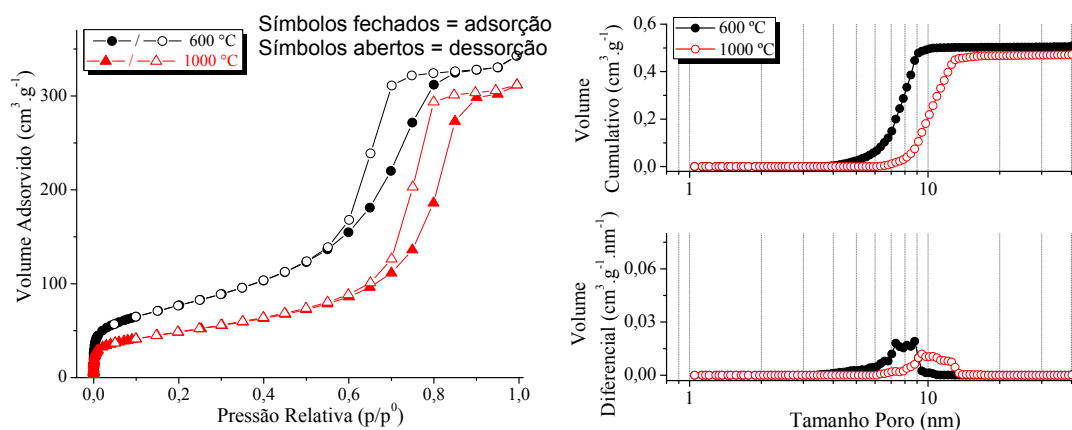


Figura 5.16: Isothermas de sorção gasosa (esq.) e distribuição de tamanho de poro (dir.) da amostra A04

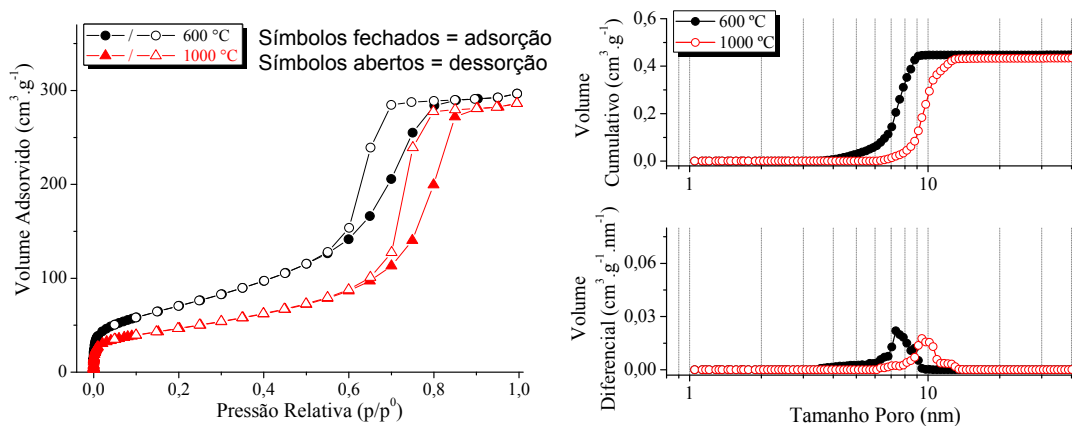


Figura 5.17: Isothermas de sorção gasosa (esq.) e distribuição de tamanho de poro (dir.) da amostra A05

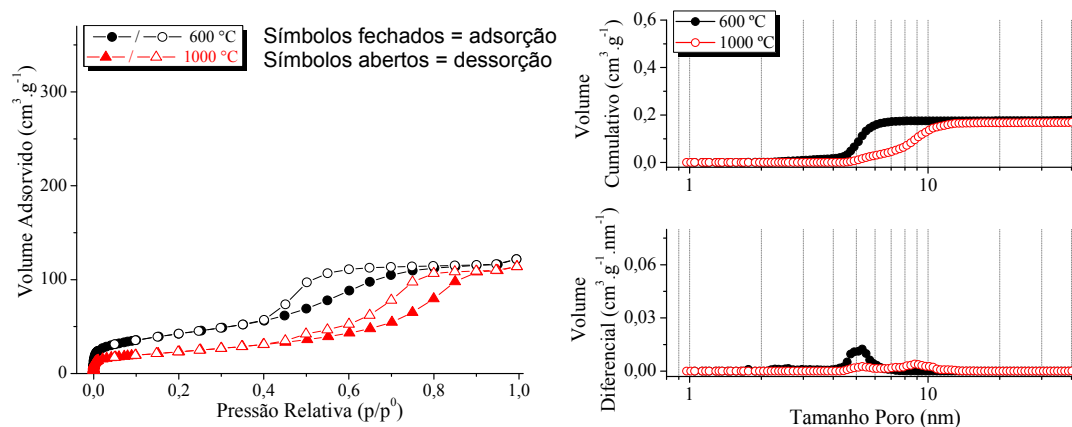


Figura 5.18: Isothermas de sorção gasosa (esq.) e distribuição de tamanho de poro (dir.) da amostra A06

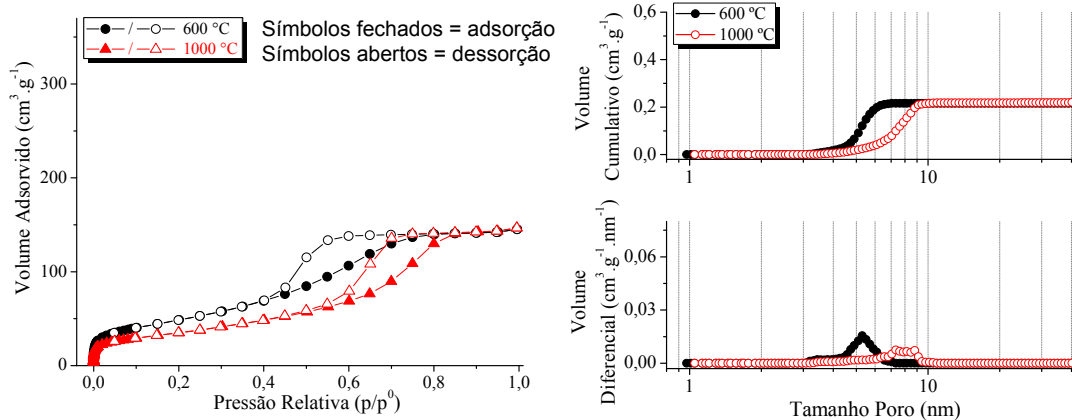


Figura 5.19: Isothermas de sorção gasosa (esq.) e distribuição de tamanho de poro (dir.) da amostra A07

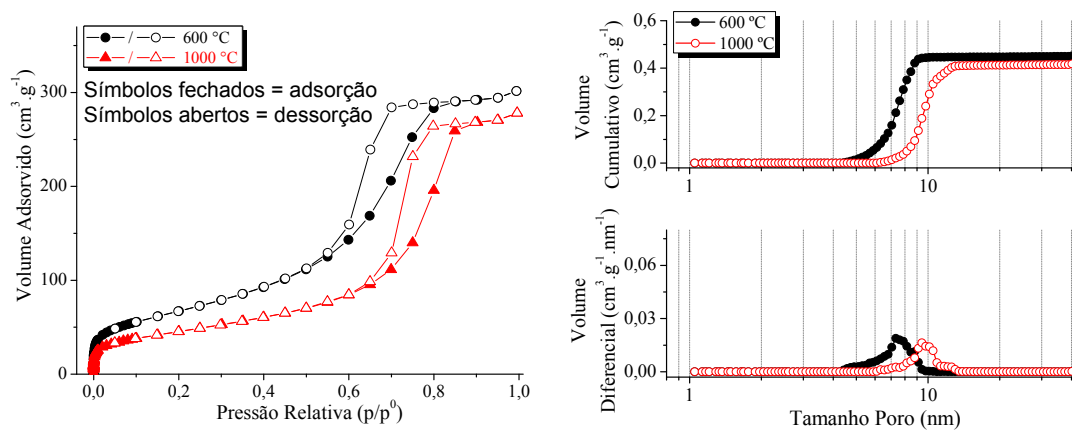


Figura 5.20: Isothermas de sorção gasosa (esq.) e distribuição de tamanho de poro (dir.) da amostra A08.

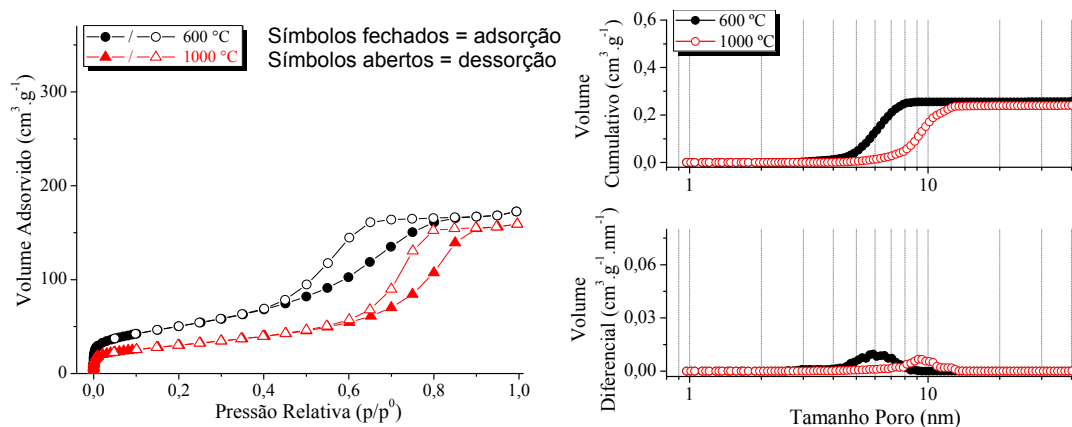


Figura 5.21: Isothermas de sorção gasosa (esq.) e distribuição de tamanho de poro (dir.) da amostra A09.

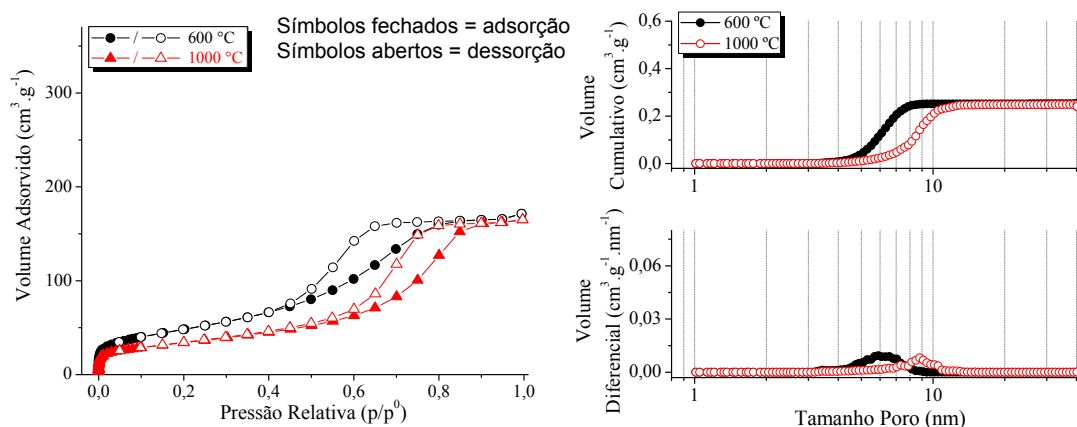


Figura 5.22: Isotermas de sorção gasosa (esq.) e distribuição de tamanho de poro (dir.) da amostra A10

Nas Figuras 5.13 até 5.22 é possível notar que a transição da adsorção monocamada para a adsorção multicamada ocorreu em baixa pressão relativa, menor que $p/p^0 = 0,05$. Observa-se nas isotermas faixas intermediárias (a partir de $p/p^0 = 0,1$ até aproximadamente $p/p^0 = 0,4$) inclinadas e ciclos de histerese bem definidos. Os ciclos de histerese são encontrados entre $p/p^0 = 0,4$ até $p/p^0 = 0,8$ para as amostras tratada a 600 °C e entre $p/p^0 = 0,4$ até $p/p^0 = 0,9$ para a amostra tratada a 1000 °C.

Os valores de área superficial específica, obtidos pelo método BET, são entre 152 m².g⁻¹ (+/- 8 m².g⁻¹) até 295 m².g⁻¹ (+/- 15 m².g⁻¹) para as amostras calcinadas a 600 °C e entre 83 m².g⁻¹ (+/- 4 m².g⁻¹) até 206 m².g⁻¹ (+/- 10 m².g⁻¹) para as amostras calcinadas a 1000 °C.

As distribuições de tamanho de poro evidenciam nas amostras tratadas a 600 °C os poros em tamanhos entre aproximadamente 3 nm e 10 nm com tamanho médio entre 5,8 nm (+/- 0,3 nm) e 8,5 nm (+/- 0,4 nm). Nas amostras tratadas a 1000 °C os poros são encontrados em tamanhos entre aproximadamente 3 nm e 20 nm com tamanho médio entre 8,2 nm (+/- 0,4 nm) e 11,9 nm (+/- 0,6 nm).

Os volumes de poros encontrados foram entre 0,18 cm³.g⁻¹ (+/- 0,01 cm³.g⁻¹) e 0,55 cm³.g⁻¹ (+/- 0,03 cm³.g⁻¹) para a amostra tratada a 600 °C e entre 0,17 cm³.g⁻¹ (+/- 0,01 cm³.g⁻¹) e 0,51 cm³.g⁻¹ (+/- 0,03 cm³.g⁻¹) para a amostra a 1000 °C.

Os resultados são mostrados na Tabela V.5. As reduções reportadas foram calculadas pela subtração dos valores encontrados nas amostras tratadas a 1000 °C pelos

valores encontrados nas amostras tratadas a 600 °C sendo reportados como redução percentual de área superficial e de tamanho médio de poro.

Tabela V.5: Resultados da adsorção gasosa para as amostras A01 – A10.

Amostra	Calcinação 600 °C			Calcinação 1000 °C			Redução S_{BET} (%)	Redução Tam. (%)	Isoterma / Histerese
	S_{BET} (m^2g^{-1})	Tam. (nm)	Vol. (cm^3g^{-1})	S_{BET} (m^2g^{-1})	Tam. (nm)	Vol. (cm^3g^{-1})			
A01	295 (+/- 15)	8,5 (+/- 0,4)	0,55 (+/- 0,03)	206 (+/- 10)	10,4 (+/- 0,5)	0,51 (+/- 0,03)	30 (+/- 3)	23 (+/- 2)	IV / H2
A02	179 (+/- 9)	6,8 (+/- 0,3)	0,25 (+/- 0,01)	83 (+/- 4)	11,9 (+/- 0,6)	0,23 (+/- 0,01)	54 (+/- 5)	76 (+/- 8)	IV / H2
A03	164 (+/- 8)	6,1 (+/- 0,3)	0,21 (+/- 0,01)	113 (+/- 6)	8,2 (+/- 0,4)	0,20 (+/- 0,01)	31 (+/- 3)	35 (+/- 4)	IV / H2
A04	278 (+/- 14)	8,6 (+/- 0,4)	0,51 (+/- 0,03)	171 (+/- 9)	11,7 (+/- 0,6)	0,47 (+/- 0,02)	38 (+/- 4)	36 (+/- 4)	IV / H2
A05	262 (+/- 13)	8,2 (+/- 0,4)	0,45 (+/- 0,02)	168 (+/- 8)	10,9 (+/- 0,5)	0,43 (+/- 0,02)	36 (+/- 4)	33 (+/- 3)	IV / H2
A06	152 (+/- 8)	5,8 (+/- 0,3)	0,18 (+/- 0,01)	84 (+/- 4)	9,5 (+/- 0,5)	0,17 (+/- 0,01)	45 (+/- 5)	63 (+/- 6)	IV / H2
A07	183 (+/- 9)	5,8 (+/- 0,3)	0,22 (+/- 0,01)	130 (+/- 7)	8,2 (+/- 0,4)	0,22 (+/- 0,01)	29 (+/- 3)	42 (+/- 4)	IV / H2
A08	249 (+/- 12)	8,2 (+/- 0,4)	0,45 (+/- 0,02)	165 (+/- 8)	10,8 (+/- 0,5)	0,42 (+/- 0,02)	33 (+/- 3)	31 (+/- 3)	IV / H2
A09	182 (+/- 9)	6,8 (+/- 0,3)	0,26 (+/- 0,01)	108 (+/- 5)	10,4 (+/- 0,5)	0,24 (+/- 0,01)	41 (+/- 4)	54 (+/- 5)	IV / H2
A10	178 (+/- 9)	6,9 (+/- 0,3)	0,25 (+/- 0,01)	122 (+/- 6)	9,6 (+/- 0,5)	0,25 (+/- 0,01)	31 (+/- 3)	39 (+/- 4)	IV / H2

S_{BET} = área superficial específica; Tam. = tamanho médio de poros, Vol. = volume de poros

As isotermas obtidas de todas as amostras do DOE, tratadas a 600 °C e tratadas a 1000 °C, são caracterizadas como isotermas Tipo IV com histerese Tipo H2, conforme da IUPAC ^[165]. Indica a presença de sólidos aglomerados ou compactados formando mesoporos com distribuição de tamanho irregular e forma indefinida. Nas amostras tratadas a 1000 °C observa-se histereses com pequena tendência de formação de histereses Tipo H1 que de acordo com IUPAC ^[165] são associadas a materiais aglomerados ou compactados de partículas uniformes de formato esférico e tamanho regular resultando em uma pequena faixa de distribuição de tamanho de poro. Também observam-se deslocamentos das histereses naquelas amostra tratada em

maior temperatura, para maiores pressões relativas, o que sugere o aumento no tamanho de poro e redução da área superficial. As amostras calcinadas em maior temperatura apresentam também redução no volume adsorvido, tanto nas isotermas quanto nas distribuições de tamanho de poro, que também pode ser relacionado com a menor área superficial específica. É nítido o efeito da temperatura sobre as amostras conduzindo ao aumento do tamanho médio e redução do volume dos poros refletindo em redução da área superficial específica. Segundo Nascimento e colaboradores^[172] a intensidade da adsorção é proporcional à área superficial específica, porosidade, volume específico e distribuição do tamanho dos poros, além dos grupos funcionais presentes na superfície. Nas duas amostras os poros encontrados estão na faixa de tamanho de mesoporos, conforme a IUPAC^[165], corroborando com o Tipo IV de isoterma encontrada.

Os valores encontrados que foram mostrados na Tabela V.5 foram reproduzidos em formato de gráficos de modo a facilitar a visualização e comparação dos resultados. Na Figura 5.23 são mostrados os valores de área superficial específica e de redução percentual da área superficial específica.

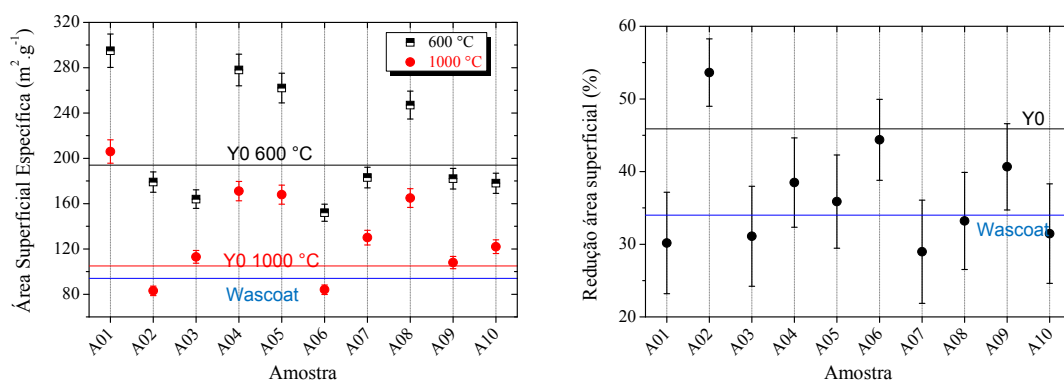


Figura 5.23: Resultado comparativo das amostras do DOE: área superficial específica (esq.) e redução percentual da área superficial (dir.).

Observa-se que uma grande fração das amostras possui área superficial específica maior que a amostras Y0 principalmente quando tratadas a 1000 °C.

Os resultados obtidos de área superficial específica para as amostras do DOE, entre 83 m².g⁻¹ e 295 m².g⁻¹ representam sólidos de elevada área superficial e estão em coerência com os resultados observados nas sínteses de materiais para emprego em

catalisadores automotivos pela rota sol-gel com valores reportados entre $180 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ e $358 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ [18,32-36,57].

Comparativamente para o tratamento térmico a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ o resultado para o *washcoat* foi de $94 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (+/- 5 nm) e para a amostra Y0 de $194 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (+/- 10 nm). Para o tratamento térmico de $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ o resultado para o *washcoat* foi de $63 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (+/- 3 nm) e da amostra Y0 de $105 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (+/- 5 nm).

Observa-se de forma sistêmica o efeito de aumento na distribuição e tamanho médio de poros pela ação da temperatura sendo que o *washcoat* apresentou maior dispersão e maior tamanho médio dos poros que as amostras sintetizadas por sol-gel. Nas amostras com maior teor de zircônio, por exemplo, A01 e A03 onde $C = 0$, o aumento do tamanho médio dos poros foram menos intensos que nas amostras com menor teor de zircônio, por exemplo, A02 onde $C = 1$. Este resultado demonstra a capacidade do zircônio de estabilização térmica da estrutura da alumina, conforme descrito em literatura^[73-80,180]. Exceto pela amostra A02 (0,0 % de zircônia) as amostras sintetizadas possuem maior resistência térmica, medido pela área superficial, que a amostra Y0 e algumas que o *washcoat* comercial. Notoriamente materiais a base de CeO_2 apresentam normalmente baixa estabilidade térmica^[181].

Na Figura 5.24 são mostrados comparativamente os valores de tamanho médio de poro e de aumento percentual do tamanho médio de poro.

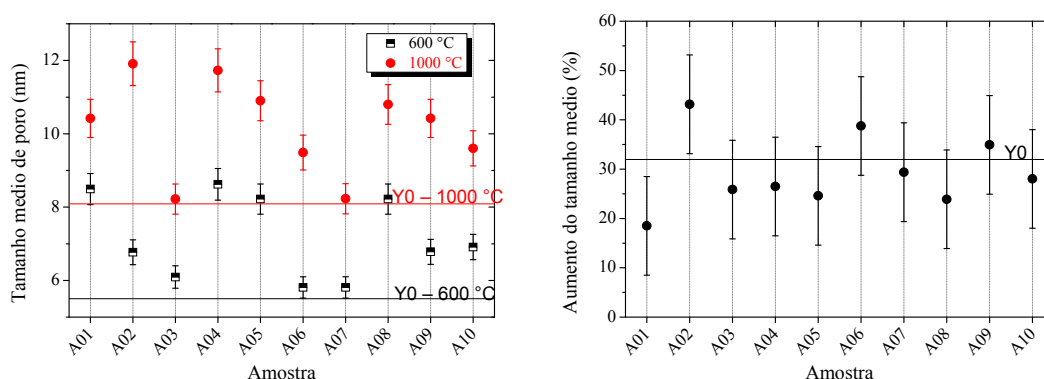


Figura 5.24: Resultado comparativo das amostras do DOE: tamanho médio de poro (esq.) e aumento percentual do tamanho médio de poro (dir.).

A maior parte das amostras possui maior tamanho médio de poro que a amostra Y0. É possível observar houve o aumento do tamanho médio dos poros com o aumento da temperatura de tratamento térmico de 600 °C para 1000 °C. Esta característica pode ser relacionada com a coalescência dos poros pequenos levando a formação de poros maiores na estrutura do material. Novamente, exceto pela amostra A02 (0,0 % de zircônia) as amostras sintetizadas possuem maior resistência térmica, medido pelo tamanho médio de poro, que a amostra Y0.

Metodologia de Superfícies de Respostas e Análise de Variância

Os dados obtidos de área superficial específica e de tamanho médio de poro foram utilizados como variáveis dependentes na análise do planejamento de experimentos possibilitando a análise simultânea das três variáveis independentes.

No DOE “R” representa a razão molar entre ácido ou base em relação ao alcóxido, sendo o valor 0,00 a razão máxima de ácido utilizado (2 mol H⁺), o valor 0,50 sem adição de catalisador e o valor 1,00 a razão máxima base utilizada (2 mol OH⁻). “C” representa a proporção entre a céria e a zircônia, sendo 0,00 correspondente a 0 % de céria e 10 % de zircônia e 1,00 correspondente a 10 % de céria e 0 % de zircônia. E “W” representa a razão molar entre a água e o alcóxido, onde o valor 0,00 é a razão mínima de água utilizada (50 mol H₂O), e o valor 1,00 a razão máxima utilizada (300 mol H₂O). As análises e considerações feitas são válidas dentro dos limites testados.

O modelo de regressão para a MSR utilizado considera um modelo de segunda ordem que contem as três variáveis independentes. A dependência da resposta, y, sobre as variáveis é mostrada na Equação 5.1 ^[149,154]

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (5.1)$$

onde β_0 é um termo constante, β_i , β_{ii} e β_{ij} são os coeficientes, ε é o erro, x_i e x_j são as variáveis da mistura e k é o número de variáveis (3).

O modelo ajustado de segunda ordem pela MSR é mostrado na equação 5.2 ^[149]

$$\hat{y} = \hat{\beta}_0 + \sum_{i=1}^k \hat{\beta}_i x_i + \sum_{i=1}^k \hat{\beta}_{ii} x_i^2 + \sum_{i < j} \hat{\beta}_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (5.2)$$

onde $\hat{\beta}$ denota a estimativa de mínimos quadrados de β .

Os modelos de regressão foram submetidos à análise de variância (ANOVA) ^[182] obtendo os modelos ajustados para cada variável dependente. Os resultados estatísticos das variáveis dependentes são mostrados no Anexo I.

Para a área superficial específica foi obtido o modelo ajustado de mínimos quadrados ^[149].

$$\hat{y} = 250R + 131C + 138W + 135RC + 83RW - 67CW - 2724R^2CW - 47RT - 45CT - 22WT + 6RCT - 16RWT$$

A análise de variância sugere que o fator que mais contribuiu para a área superficial (maior coeficiente) foi o R, mas C e W e combinações de RxC e RxW também influenciaram em menor proporção. O coeficiente de determinação (R^2) encontrado foi de $R^2 = 98,9 \%$ e $R^2_{ajust.} = 95,9 \%$ sugerindo que 96 % da variabilidade dos dados é considerada pelo modelo ^[149].

A análise dos resíduos, mostrada na Figura 5.25, sugere que os erros possuem distribuição normal e padrão de comportamento satisfatório ^[149], não revelando anormalidades ^[183].

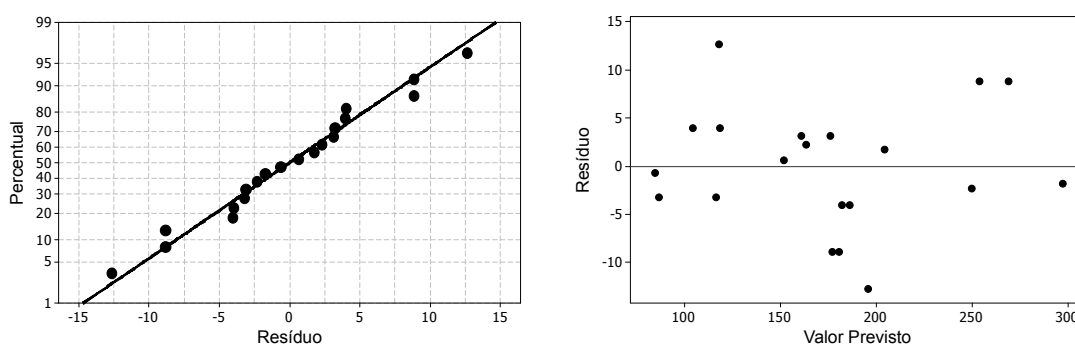


Figura 5.25: Gráfico de probabilidade normal dos resíduos (esq.) e gráfico de resíduos VS valores previstos S_{BET} (dir.).

A Figura 5.26 mostra o gráfico de contorno obtido utilizando a área superficial específica como variável dependente. São destacadas as regiões com os maiores e os menores valores em cada temperatura.

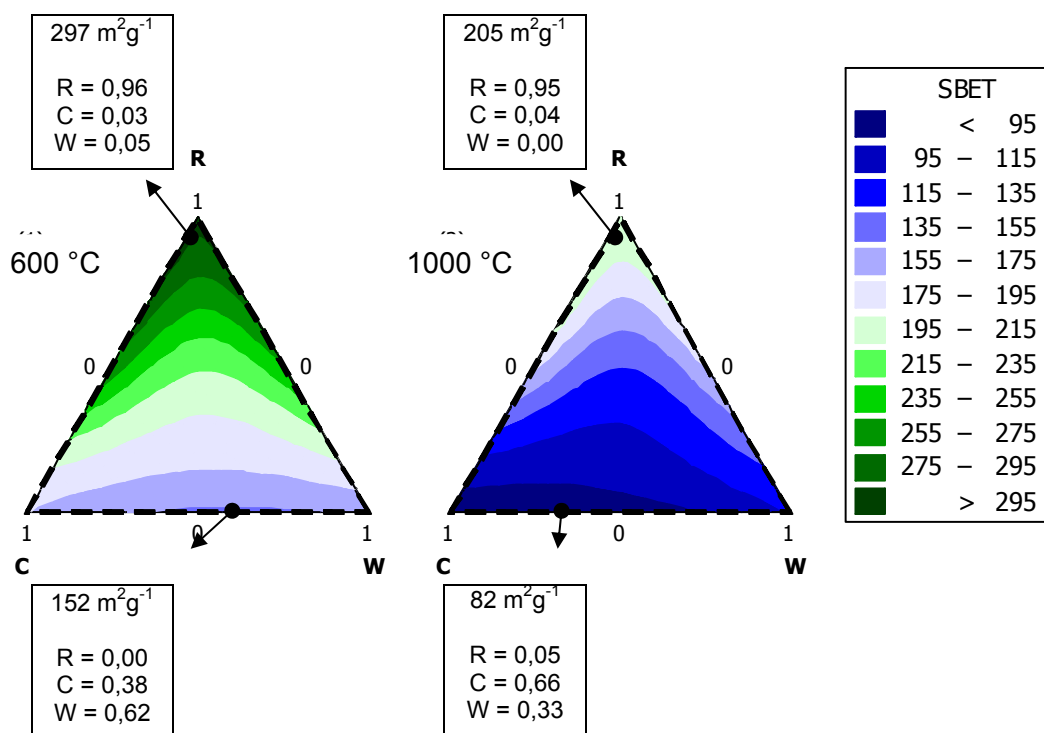


Figura 5.26: Gráfico de contorno obtido para a área superficial específica em m²g⁻¹.

No modelo obtido a 600 °C as regiões mostradas no gráfico de contorno com maiores áreas superficiais específicas são aquelas posicionadas próximas ao vértice R (R = 1,00), regiões de catálise básica, com valores possíveis de até 297 m²g⁻¹ no ponto R=0,96, C=0,03 e W=0,05 referente à razão molar NH₄OH/alcóxido de 1,8, teor de zircônia de 9,7 % e razão molar água/alcóxido de 62. Os menores valores são encontrados em regiões próximas da base do eixo R (R=0,00), regiões de catálise ácida, com valores possíveis de até 152 m²g⁻¹ no ponto R=0,00, C=0,38 e W=0,62 referente à razão molar HNO₃/alcóxido de 2,0, teor de zircônia de 6,2 % e razão molar água/alcóxido de 205,0. Observa-se uma tendência praticamente linear do aumento da área superficial com o aumento do valor de R sobre o próprio eixo, se as outras duas variáveis permanecerem proporcionais. Esta análise sugere que a melhor combinação para obter materiais de maior área superficial são as condições de síntese utilizando maiores quantidade de catalisador NH₄OH, menores quantidades de água (razão molar de água/alcóxido igual a 50,0) e menor conteúdo de céria. As regiões próximas

de $R=0,50$, $C=0,50$ e $W=0,00$ e de $R=0,50$, $C=0,00$ e $W=0,50$ também apresentam elevada área superficial sugerindo podem ser obtidos materiais de elevada área com síntese em condições variando de neutro ($R=0,50$) a básico ($R=1,00$), com intermediária quantidade de água ou de céria.

No modelo obtido a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ as regiões mostradas no gráfico de contorno apresentaram redução da área superficial, quando comparada com os dados para as amostras tratada a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, mas mantiveram comportamento similar em relação ao eixo R. As regiões com maiores áreas superficiais específicas são aquelas posicionadas próximas ao vértice R ($R = 1,00$), regiões de maiores razões molares de $\text{NH}_4\text{OH}/\text{alcóxido}$, com valores possíveis de até $205\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ no ponto $R=0,95$, $C=0,04$ e $W=0,00$ referente à razão molar $\text{NH}_4\text{OH}/\text{alcóxido}$ de 1,6, teor de zircônia de 9,1 % e razão molar água/alcóxido de 50,0. Os menores valores são encontrados em regiões próximas da base do eixo R ($R=0,00$), regiões de maiores razões molares de $\text{HNO}_3/\text{alcóxido}$, com valores possíveis de até $80\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ no ponto $R=0,00$, $C=0,73$ e $W=0,27$ referente à razão molar $\text{HNO}_3/\text{alcóxido}$ de 2,0, teor de zircônia de 2,7 % e razão molar água/alcóxido de 118,0. Isto sugere o material tratado a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ possui comportamento similar que o tratado a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ sendo que a melhor combinação para obter materiais de maior área superficial são as condições de síntese utilizando maiores quantidade de catalisador NH_4OH , menores quantidades de água e menor conteúdo de céria. As regiões próximas de $R=0,50$, $C=0,50$ e $W=0,00$ e de $R=0,50$, $C=0,00$ e $W=0,50$ também apresentam elevada área superficial sugerindo podem ser obtidos materiais de elevada área superficial específica com síntese em condições neutras a básicas com intermediária quantidade de água ou de céria. É possível perceber a influência causada pelo maior conteúdo de zircônia evidenciada pelo pequeno deslocamento dos padrões do diagrama evidenciando regiões de maior área superficial direção à base do eixo C, ou seja, em direção das regiões ricas em zircônia.

Os valores obtidos no gráfico de contorno gerado são de no mínimo 62 % e no máximo 214 % maior que a amostra do *washcoat*. A amostra Y0 é 106 % maior que a amostra do *washcoat*. Também fica evidente que é possível trabalhar em proporções além daquelas delimitadas no experimento realizado, $R > 1,00$ (razões molares base/alcóxido superior a 2,0) e água/alcóxido $W < 0,00$ (razões molares água/alcóxido inferior a 50,0) podendo atingir áreas superficiais ainda maiores.

Durante a síntese as amostras sem catalisador ou com catalisador básico (com pH variando entre 7 e 10) não apresentaram boa peptização das espécies hidrolisadas formando soluções coloidais turvas típicas de gel coloidal conforme características reportadas [83,85]. As demais amostras catalisadas com HNO_3 apresentaram-se como soluções límpidas, de coloração amarelada devido ao acetilacetato de cério hidratado - $\text{Ce}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, típicas de géis poliméricos.

Para tamanho médio de poros foi obtido o modelo ajustado de mínimos quadrados [149]:

$$\hat{y} = 9,4R + 9,4C + 7,7W + 2,8RC + 3,9RW - 3,6CW - 174,1R^2CW + RT + 2,4CT + 1,4WT - 1,3RCT - 0,1RWT$$

A análise de variância sugere que o fator que mais contribuiu para o tamanho médio de poros (maior coeficiente) foi o R, mas C e W e combinações de $R \times C$ e $R \times W$ também influenciaram em menor proporção. O coeficiente de determinação (R^2) encontrado foi de $R^2 = 99,45\%$ e $R^2_{\text{ajust.}} = 97,9\%$ sugerindo que 98% da variabilidade dos dados é considerada pelo modelo [149].

A análise dos resíduos, mostrada na Figura 5.27, sugere que os erros possuem distribuição normal e padrão de comportamento satisfatório [149], não revelando anormalidades [183].

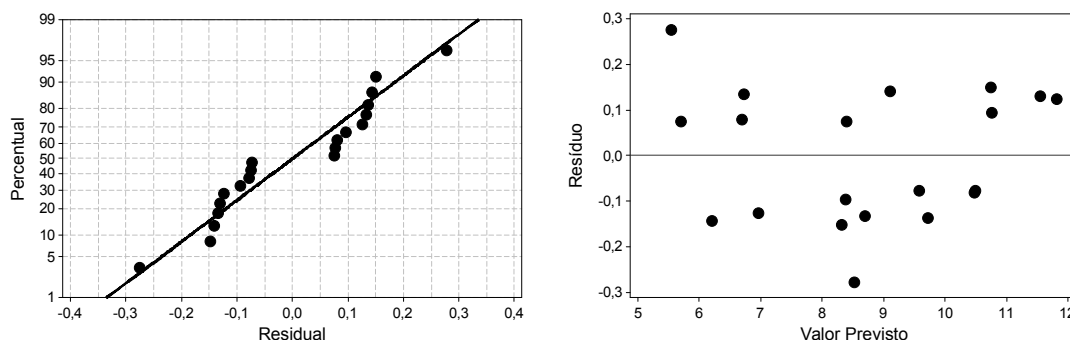


Figura 5.27: Gráfico de probabilidade normal dos resíduos (esq.) e gráfico de resíduos VS valores previstos S_{BET} (dir.).

A Figura 5.28 mostra o gráfico de contorno obtido como variável dependente. São destacadas as regiões com os maiores e os menores valores em cada temperatura.

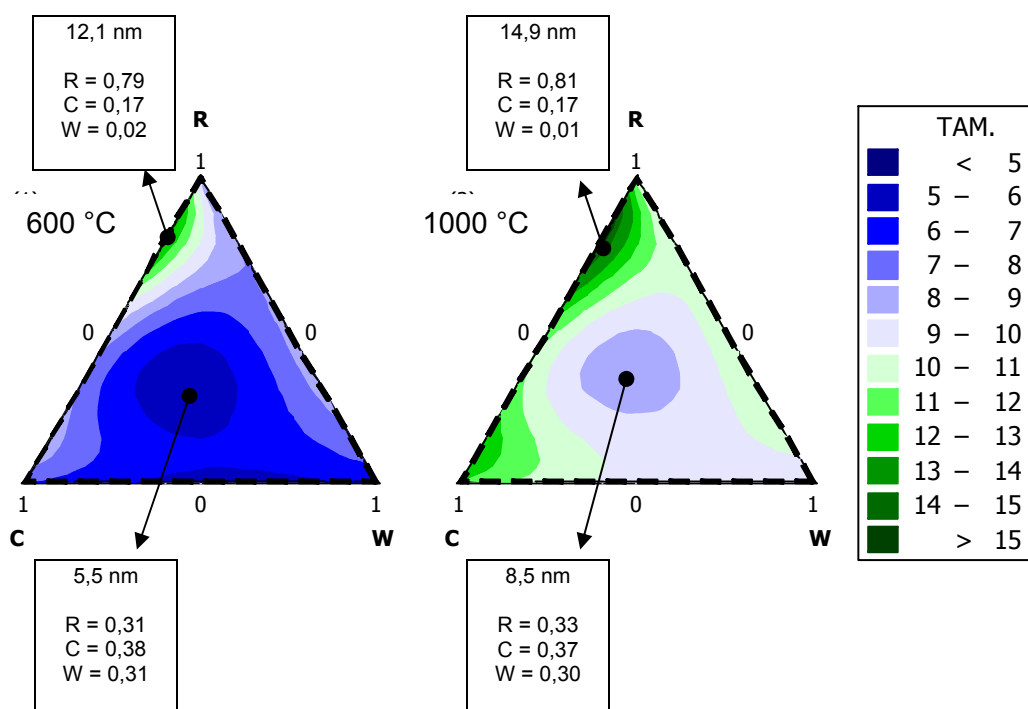


Figura 5.28: Gráfico de contorno obtido para o tamanho médio de poros em nm.

No modelo obtido a 600 °C as regiões mostradas no gráfico de contorno com menores tamanhos médios de poros são aquelas posicionadas próximas à base do eixo R ($R = 0,00$), que representam regiões de catálise ácida, com valores intermediários de céria e de água. Entretanto o menor valor foi observado na região central com valores possíveis são de até 5,5 nm no ponto $R=0,31$, $C=0,38$ e $W=0,31$ referente à razão molar $\text{HNO}_3/\text{alcóxido}$ de 0,76, teor de zircônia de 6,2 % e razão molar água/alcóxido de 128,0. Observa-se o aumento do tamanho médio de poro ao longo do eixo R com regiões de até 12 nm próximas do vértice $R=1,00$, catálise básica, deslocadas em direção a base do eixo W, baixo razão molar de água/alcóxido. A melhor combinação sugerida para menor tamanho de poro é a síntese utilizando catalisador ácido e quantidades intermediárias de água e céria.

No modelo obtido a 1000 °C as regiões mostradas no gráfico de contorno apresentaram aumento do tamanho médio dos poros, quando comparada com o gráfico de contorno gerado para as amostras tratada a 600 °C. O menor valor foi observado na região central com valores possíveis são de até 8,5 nm no ponto $R=0,33$, $C=0,37$ e $W=0,30$ referente à razão molar $\text{HNO}_3/\text{alcóxido}$ de 0,68, teor de zircônia de

6,3 % e razão molar água/alcóxido de 125,0. Observa-se o aumento do tamanho médio de poro ao longo do eixo R com regiões de até 15 nm próximas do vértice R=1,00, catálise básica, deslocadas em direção a base do eixo W, baixa razão molar de água/alcóxido. A melhor combinação sugerida para menor tamanho de poro é a síntese utilizando catalisador ácido e quantidades intermediárias de água e céria.

Para a resistência térmica não foi considerada a variável de processo “temperatura”. Foi considerado um DOE com três variáveis independentes. O modelo ajustado para a redução percentual da área superficial específica obtido foi:

$$\hat{y} = 30R + 54C + 31W - 15RC + 22RW + 11CW - 874R^2CW$$

A análise de variância sugere que o fator que mais contribuiu para resistência térmica foi o C e com R e W influenciando em menor proporção. O coeficiente de determinação (R^2) encontrado foi de $R^2 = 99,75\%$ e $R^2_{ajust.} = 97,5\%$ sugerindo que 98 % da variabilidade dos dados é considerada pelo modelo^[149].

A Figura 5.29 demonstra o gráfico de contorno obtido para a redução percentual da área superficial específica. É mostrado em destaque as regiões com os maiores e os menores valores.

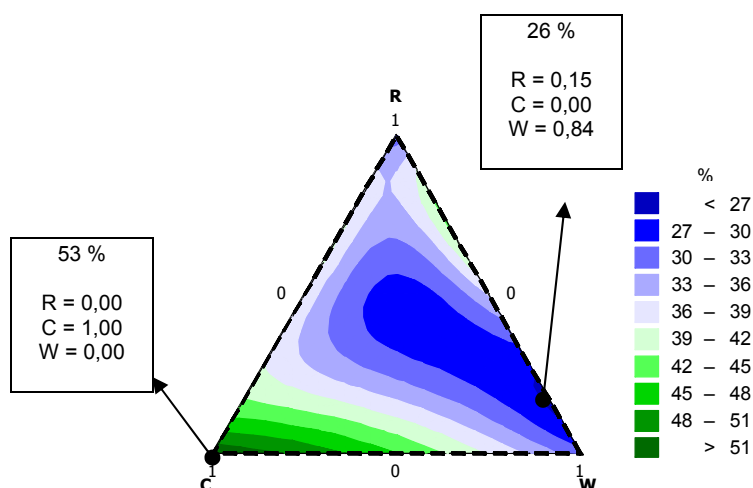


Figura 5.29: Gráfico de contorno obtido para a redução percentual da área superficial específica.

Este diagrama mostra que as menores reduções percentuais, de até 26 % no ponto $R=0,15$, $C=0,00$ e $W=0,84$ referente à razão molar $\text{HNO}_3/\text{alcóxido}$ de 1,4, teor de zircônia de 10,0 % e razão molar água/alcóxido de 260,0, ocorreram nas regiões de catálise ácida e elevados teores de água. Demais regiões apresentaram reduções percentuais de área superficial específica de até 53 % no ponto $R=0,00$, $C=1,00$ e $W=0,00$ referente à razão molar $\text{HNO}_3/\text{alcóxido}$ de 2,0, teor de zircônia de 0,0 % e razão molar água/alcóxido de 50,0. Observa-se uma tendência de menor redução da área superficial específica em função do aumento do conteúdo de zircônia. Regiões deslocadas em direção à base do cateto oposto ao vértice C, eixo C próximo de 0,5 até 0,0 são regiões que representam de 5 % a 10 % de ZrO_2 . É notório também que o aumento da razão molar de água, W acima de aproximadamente 0,20 até 1,00, contribuiu com menor tendência de redução da área superficial específica gerando um efeito combinado que deslocou as regiões de menor valor percentual do diagrama também em direção ao vértice W. Estes resultados sugerem que a maior presença de zircônia e de água gera nas amostras maior resistência térmica ocasionando menor variação da área superficial do material tratado a 600 °C para o tratado a 1000 °C. Regiões intermediárias do diagrama também exibem locais onde de elevada resistência térmica com cerca de 30 % de redução de área superficial. Estas regiões compreendem variações de R de 0,30 a 0,50, C de 0,10 a 0,30 e W de 0,20 a 0,50 com mesmo comportamento em direção a $W=1,00$.

O modelo ajustado para o aumento percentual do tamanho médio de poros obtido foi:

$$\hat{y} = 23R + 75C + 52W - 51RC - 18RW + 3CW - 246R^2CW$$

A análise de variância sugere novamente que o fator que mais contribuiu para resistência térmica foi o C seguido por W e depois por R . O coeficiente de determinação (R^2) encontrado foi de $R^2 = 99,5 \%$ e $R^2_{\text{ajust.}} = 95,5 \%$ sugerindo que 96 % da variabilidade dos dados é considerada pelo modelo^[149].

A Figura 5.30 demonstra o gráfico de contorno obtido para aumento percentual do tamanho médio de poro como parâmetro de saída. É mostrado em destaque as regiões com os maiores e os menores valores.

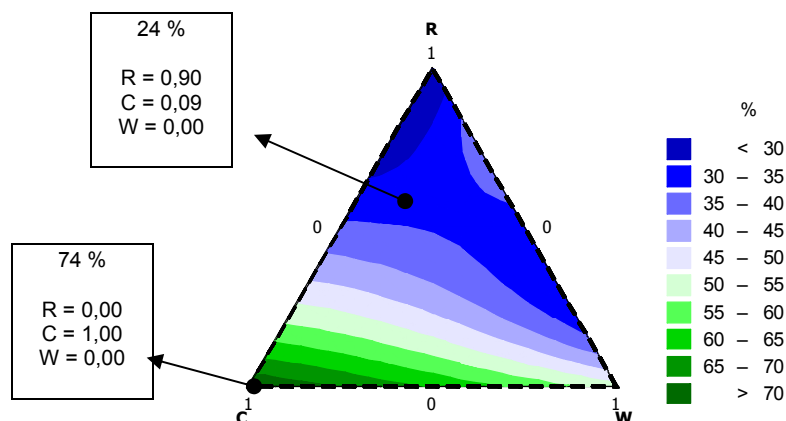


Figura 5.30: Gráfico de contorno obtido para o aumento percentual do tamanho médio de poro.

O diagrama mostra que as menores reduções percentuais, de até 24 % no ponto $R=0,90$, $C=0,09$ e $W=0,00$ referente à razão molar $\text{NH}_4\text{OH}/\text{alcóxido}$ de 1,6, teor de zircônia de 9,1 % e razão molar água/alcóxido de 50,0, ocorrem na catálise básica, com baixo conteúdo de água e elevado conteúdo de zircônia. Observa-se que as regiões ricas em zircônia associadas à regiões de baixos ou de moderados teores de água possuem baixas variações percentuais, de até 35 %, tanto em catálise básica quanto em catálise ácida. A maior redução percentual do tamanho médio de poro foi de 74 % no ponto $R=0,00$, $C=1,00$ e $W=0,00$. Estes resultados sugerem que a maior presença de zircônia e baixo teor de água gera nas amostras maior resistência térmica ao aumento do tamanho médio de poro do material tratado a 600 °C para o tratado a 1000 °C.

A Figura 5.31 demonstra o efeito combinado dos gráficos de contorno de menor variação da área superficial específica e menor variação no tamanho médio de poro.

Comparando-se os resultados de redução percentual da área superficial específica e de aumento percentual de tamanho médio de poro, considerando que as menores variações representam a maior resistência térmica do material e que para a aplicação em catalisadores automotivos a resistência térmica é importante, nota-se que maior conteúdo de zircônia e de água são necessários e com catálise preferencialmente ácida. De fato o uso de alumina-céria-zircônia para aplicações catalíticas necessita de alta estabilidade térmica do material^[184-186].

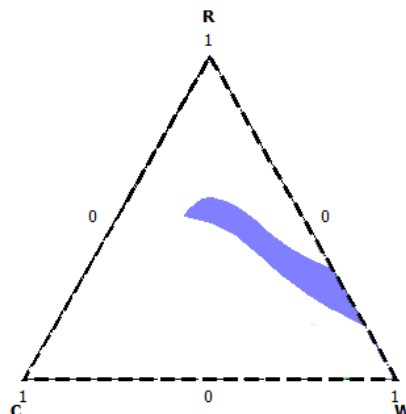


Figura 5.31: Região de menor variação da área superficial específica e tamanho médio de poro.

5.2.2. Difração de raios X – DRX

Amostra de Referência – Y0

Os difratogramas de raios X da amostra Y0 tratada a 600 °C e tratada a 1000 °C são mostrados na Figura 5.32. Mostram reflexões de baixa intensidade com ângulos 2θ próximos de 32 °, 38 °, 40 ° e 61 °. Sinais um pouco mais intensos são observados próximos de $2\theta = 46$ ° e 67 °. Estas mesmas reflexões, porém, com sinais um pouco mais intensos e nítidos são percebidas na amostra tratada a 1000 °C.

O difratograma típico da alumina- γ pura ^[37] mostra reflexões largas e de baixa intensidade em 2θ igual 32 ° correspondente ao plano [2 2 0], igual a 37,5 ° correspondente ao plano [1 1 3]; igual a 39 ° correspondente ao plano [2 2 2], igual a 61 ° correspondente ao plano [1 1 5] e sinais um pouco mais intensos em 46 ° correspondente ao plano [0 0 4] e 67 ° correspondente ao plano [4 4 0].

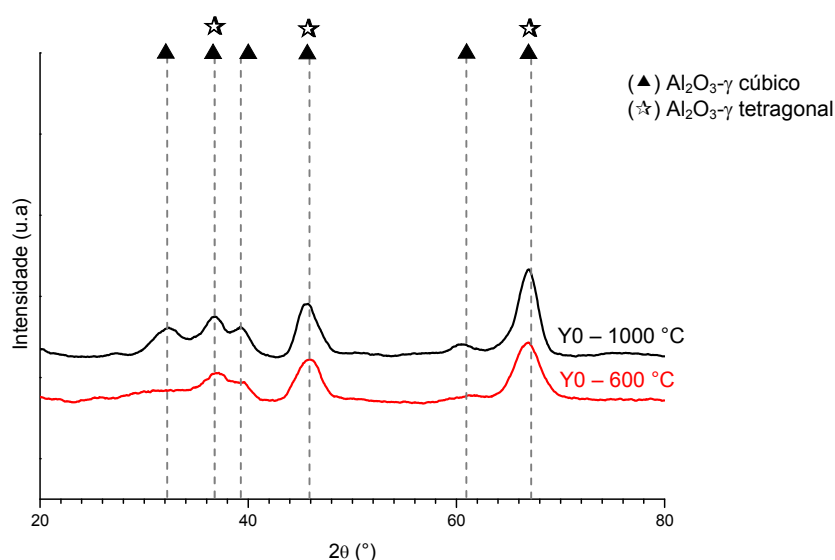


Figura 5.32: Difratogramas obtidos para as amostras Y0 tratadas a 600 °C e a 1000 °C.

As fases predominantes observadas nos difratogramas são a $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$ cúbica e a $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$ tetragonal^[37] tanto para a amostra tratada a 600 °C quanto para a amostra tratada a 1000 °C. Os resultados obtidos são coerentes com os reportados em literatura^[19,18,33,37,42,46,57] para a alumina- γ derivada de precursores amorfos o qual se apresenta normalmente como cúbica, tipo espinélio (MgAl_2O_4). Por apresentarem reflexões em mesmos ângulos as fases cúbica e tetragonal não podem ser isoladas nos difratogramas apresentados. Pode ainda ocorrer uma pequena distorção tetragonal da rede, justificando a sobreposição dos sinais. Conforme proposto por Paglia^[37] pode-se dizer que a alumina- γ possui um sistema de duas fases composto por alumina- γ cúbica e alumina- γ tetragonal o que justificaria as fases encontradas. Nos difratogramas reportados para a alumina- γ obtida por rota sol-gel por Kureti e Weisweiler^[46], são mostradas duas reflexões distintas, uma em 2θ igual a 46 ° e outra em 2θ igual a 67 ° sendo estas reflexões atribuídas aos planos [4 0 0] e [4 4 0] e por Khaleel e Al-Mansouri^[19] com sinais em 2θ igual 38 °, 46 ° e 66 ° correspondentes aos planos [3 1 1], [4 0 0] e [4 4 0].

Amostras para o DOE

Os difratogramas de raios X das amostras A01 – A10 tratada a 600 °C são mostrados na Figura 5.33.

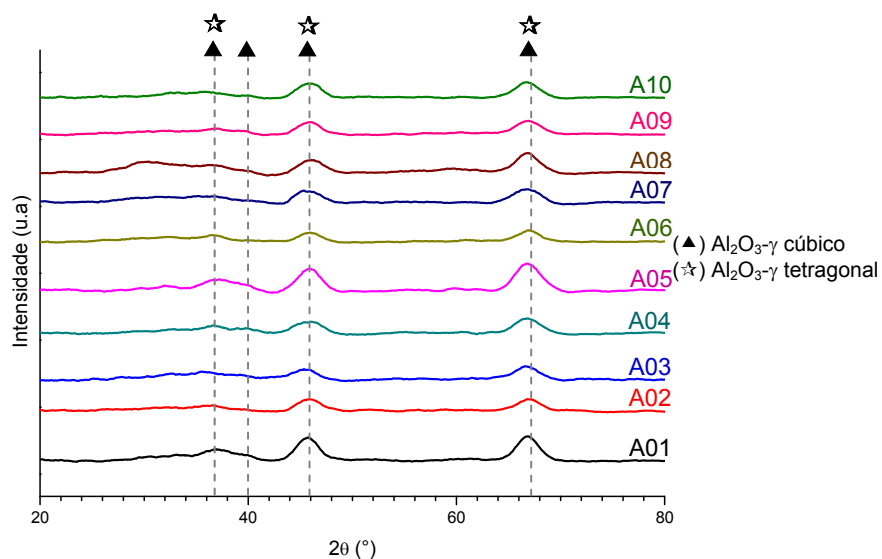


Figura 5.33: Difratogramas obtidos para as amostras A01 – A10 tratadas a 600 °C.

Os difratogramas de raios X das amostras A01 – A10 tratada a 1000 °C são mostrados na Figura 5.34.

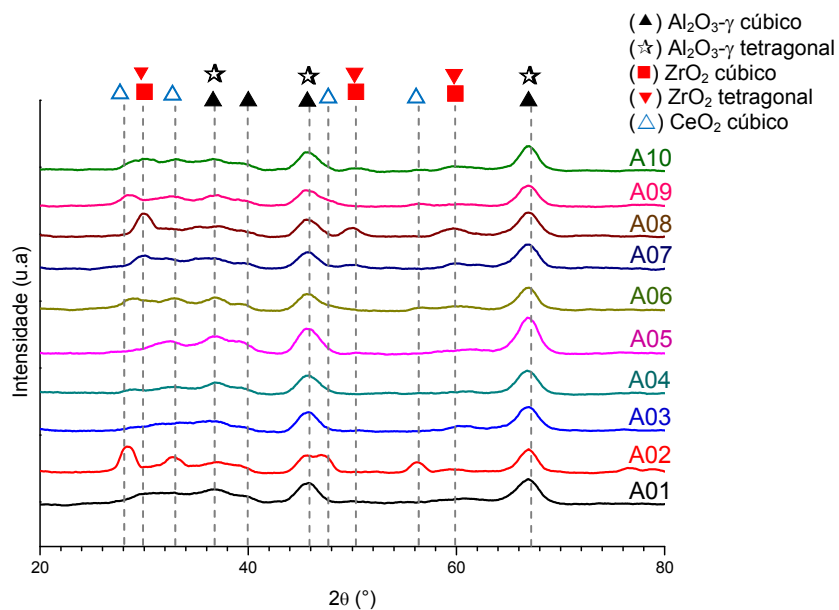


Figura 5.34: Difratogramas obtidos para as amostras A01 – A10 tratadas a 1000 °C.

As fases predominantes observadas no difratogramas são a $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$ cúbica e a $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$ tetragonal^[37], tanto nas amostras tratadas a 600 °C quanto nas amostras tratadas a 1000 °C. Os materiais tratados a 1000 °C mostram reflexões adicionais associadas ao CeO_2 e ZrO_2 . Amostras preparadas com maior conteúdo de céria (A02 e A09), exibem reflexões associadas à fase cúbica do CeO_2 ^[155]. Por outro lado as amostras que exibem reflexões características das fases cúbica e tetragonal da ZrO_2 são aquelas com maior quantidade de zircônia (A07 e A08)^[173,174]. Os materiais com composição intermediária de CeO_2 e ZrO_2 são aqueles sintetizados com proporções similares de céria e zircônia (A06). Foi observado que a adição de céria e zircônia não afetaram a formação da alumina- γ em concordância com estudos prévios^[57,187].

Os estudos apresentados por Osório e colaboradores^[57] indicam que a adição dos óxidos de cério e zircônio [10 % $(\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_2$] não afeta a estrutura espinel da alumina- γ , com os sinais característicos dos planos [3 1 1] em 2θ igual a 37 °, [4 0 0] em 2θ igual a 46 ° e [4 4 0] 2θ igual a 66,7 °. Também concluíram que os óxidos mistos $(\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_2$ estavam presentes nas amostras em forma de nanocristalitos com dimensões menores que o limite de detecção do difratômetro.

Assim como encontrado na amostra Y0 as amostras do DOE apresentaram as fases cúbica/tetragonal da alumina- γ com as reflexões de 2θ igual 32 ° características dos planos [2 2 0], 37,5 ° correspondente ao plano [1 1 3]; 39 ° correspondente ao plano [2 2 2], 61 ° correspondente ao plano [1 1 5] e sinais um pouco mais intensos em 46 ° correspondente ao plano [0 0 4] e 67 ° correspondente ao plano [4 4 0]^[18,19,33,37,42,46,57].

5.3. Amostras Obtidas a Partir dos Dados do DOE - B01 e B02

A amostra B01 apresentou peptização dos hidróxidos através da adição de ácido como catalisador. O material viscoso formado mediante ebulição com agitação foi transferido para uma placa de petri onde houve a formação de gel rígido transparente. Esse tipo de gel oriundo da peptização pode ser definido como gel polimérico^[83]. A amostra B02 não apresentou a peptização dos hidróxidos através da adição de base como catalisador. O precipitado formado ficou sob agitação formado um pó finamente

dividido que formou uma suspensão. Quando houve a concentração da suspensão por ebulição um gel opaco foi formado o qual pode ser classificado como gel coloidal^[83].

5.3.1. Adsorção e Dessorção de Nitrogênio

As isotermas de sorção obtidas das amostras B01 e B02, ambas calcinadas a 600 °C, e as distribuições de tamanho de poros são mostradas na Figura 5.35.

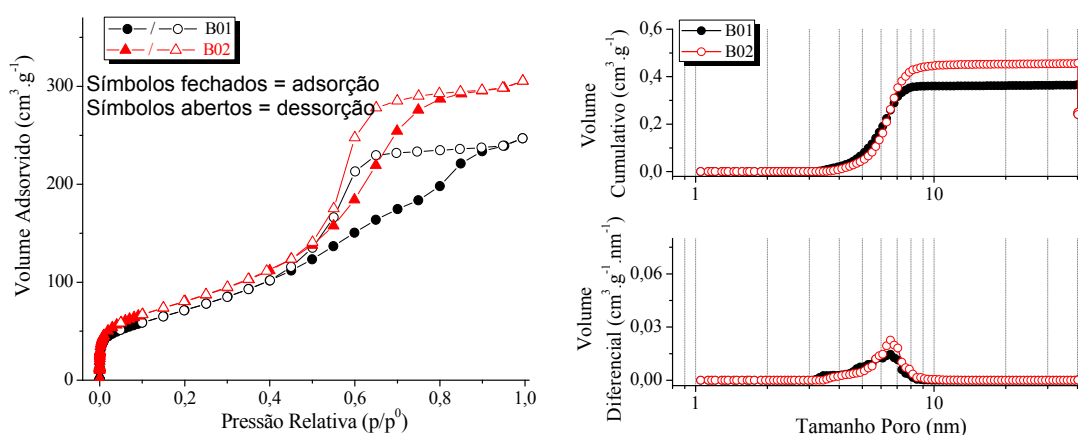


Figura 5.35: Isotermas de sorção gasosa (esq.) e distribuição de tamanho de poro (dir.) das amostras B01 e B02.

Conforme mostrado na Figura 5.35 a transição da adsorção monocamada para a adsorção multicamada em baixa pressão relativa, menor que $p/p^0 = 0,05$. As faixas intermediárias das isotermas, entre p/p^0 igual a 0,1 e p/p^0 igual a 0,5, são ligeiramente inclinadas e sobem rapidamente a partir de p/p^0 igual a 0,5 formando ciclos de histereses bem definidos até $p/p^0 = 0,9$.

Os valores de área superficial específica, obtidos pelo método BET, são de 271 m².g⁻¹ (+/- 14 m².g⁻¹) para a amostra B01 e de 298 m².g⁻¹ (+/- 15 m².g⁻¹) para a amostra B02.

As distribuições de tamanho de poro mostram poros em tamanhos médios entre 3 nm e 8 nm com tamanho médio de 6,8 nm (+/- 0,3 nm) na amostra B01 e de 7,3 nm (+/- 0,4 nm) na amostra B02.

Os volumes de poros encontrados são de $0,37 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ ($\pm 0,02 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$) para a amostra B01 e de $0,46 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ ($\pm 0,02 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$) para a amostra B02. Os resultados são mostrados na Tabela V.6.

Tabela V.6: Resultados da adsorção gasosa para as amostras B01 e B02.

Amostra	Área sup. específica ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	Tamanho médio poro (nm)	Volume poro ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)	Tipo de Isoterma / Histerese
B01	271 (± 14)	6,8 ($\pm 0,3$)	0,37 ($\pm 0,02$)	IV / H2
B02	298 (± 15)	7,3 ($\pm 0,4$)	0,46 ($\pm 0,02$)	IV / H2

As isotermas das amostras B01 e B02 são características de sólidos mesoporos, isotermas Tipo IV com histereses do Tipo H2, conforme IUPAC ^[165]. Indicam a presença de sólidos aglomerados ou compactados formando mesoporos com distribuição de tamanho irregular e forma indefinida. A amostra B02 apresentou maior volume adsorvido sugerindo maior área superficial específica, coerente com os valores encontrados pelo método BET. O formato das histereses sugere que a amostra B02 possui formato e distribuição de tamanho mais irregular que a amostra B01, entretanto a distribuição de tamanho médio de poro não confirma tal característica. Nas duas amostras os poros encontrados estão na faixa de tamanho de mesoporos ^[165], corroborando com o Tipo IV de isoterma encontrada.

Os resultados previstos no gráfico de contorno são de $255 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ e de $9,7 \text{ nm}$ para a amostra B01 e de $315 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ e $7,9 \text{ nm}$ para a amostra B02. Pode-se verificar que o modelo matemático fornece valores próximos aos valores encontrados podendo ser um bom modo de se sintetizar materiais com características pré-determinadas.

5.3.2. Difração de raios X – DRX

Os difratogramas de raios X das amostras B01 – B02 tratadas a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ são mostrados na Figura 5.36.

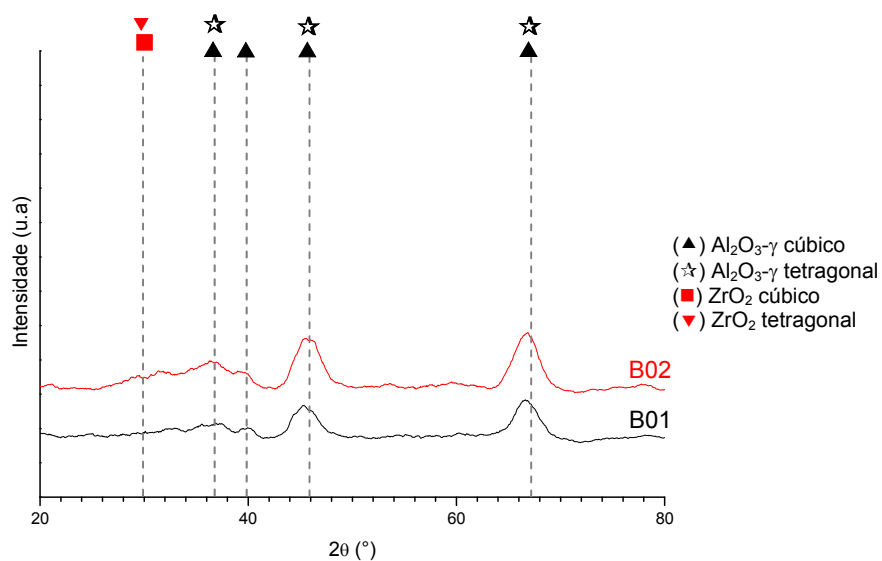


Figura 5.36: Difratogramas obtidos para as amostras B01 e B02 tratadas a 600 °C.

As fases observadas no difratogramas são a $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$ cúbica e a $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$ tetragonal, assim como encontrado na amostra Y0 e nas amostras do DOE com reflexões em 2θ igual 32° características dos planos [2 2 0], 37° correspondente ao plano [1 1 3]; 39° correspondente ao plano [2 2 2] e sinais um pouco mais intensos em 46° correspondente ao plano [0 0 4] e 67° correspondente ao plano [4 4 0] ^[18,19,33,37,42,46,57].

Também foram observadas reflexões adicionais associadas ao $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ ^[173,174]. Foi observado que a adição de céria e zircônia não alterou as reflexões típicas da alumina- γ , em concordância com estudos prévios ^[57,187]. Os resultados são similares àqueles encontrados para as amostras do DOE A04 e A08 sintetizadas em condições parecidas.

5.3.3. Fluorescência de raios X

Os resultados obtidos nas amostras B01 e B02 estão sintetizados na Tabela V.7.

Nas amostras B01 e B02 observa-se composição de 90 % de óxido de alumínio. A amostra B01 possui 5 % de óxido de zircônio e 5 % de óxido de cério. A amostra B02 possui 8 % de óxido de zircônio e 2 % de óxido de cério. Observa-se uma coerência

com os valores teóricos previstos nos cálculos estequiométricos das quantidades utilizadas dos reagentes.

Tabela V.7: Resultados encontrados por fluorescência de raios X para as amostras B01 e B02.

Amostra	Elementos (óxidos)	Teor (%)	
		Encontrado	Teórico
B1	Al ₂ O ₃	90	90
	ZrO ₂	5	5
	CeO ₂	5	5
B2	Al ₂ O ₃	90	90
	ZrO ₂	8	8
	CeO ₂	2	2

5.3.4. Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva de raios X

As imagens típicas obtidas por elétrons secundários para as amostras B01 e B02 são mostradas na Figura 5.37.

Os materiais obtidos nas duas amostras, analisados na forma de pó, apresentam-se como partículas de composição homogênea não existindo a segregação em fases mesmo com grandes ampliações. Ao observar a superfície dessas partículas é possível observar e sua morfologia porosa da solução sólida obtida de Ce/ZrO₂ ^[58].

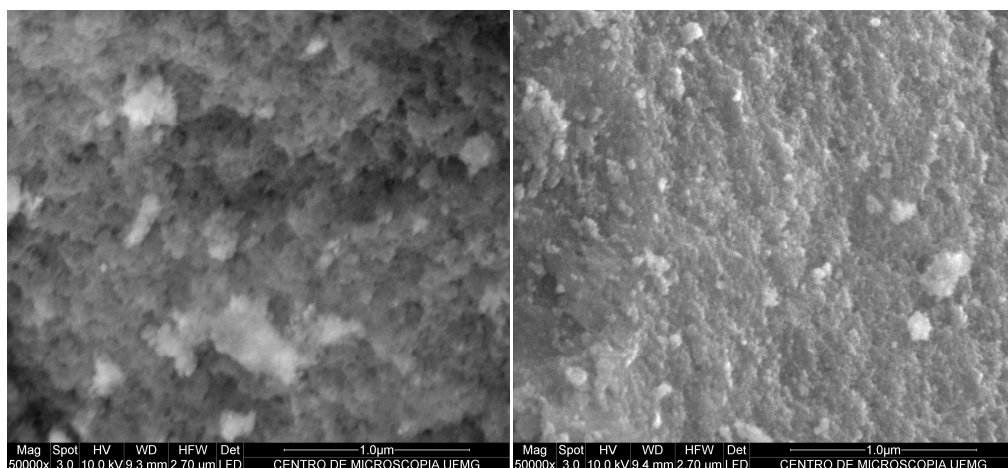


Figura 5.37: Imagens obtidas ao MEV das amostra B01 (dir.) e B02 (esq.).

5.3.5. Microscopia eletrônica de transmissão

A Figura 5.38 mostra os resultados obtidos para a amostra B01.

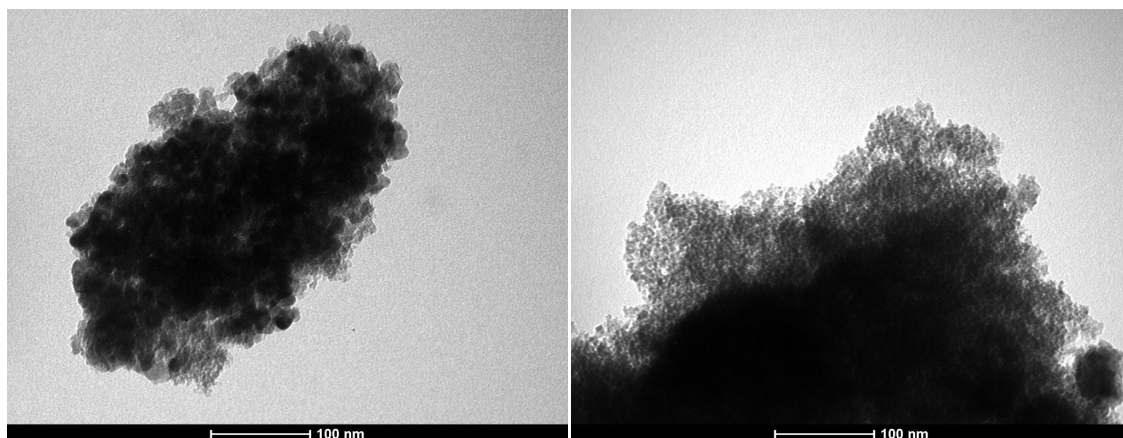


Figura 5.38: Imagens obtidas ao MET da amostras B01.

A Figura 5.39 mostra os resultados obtidos para a amostra B02.

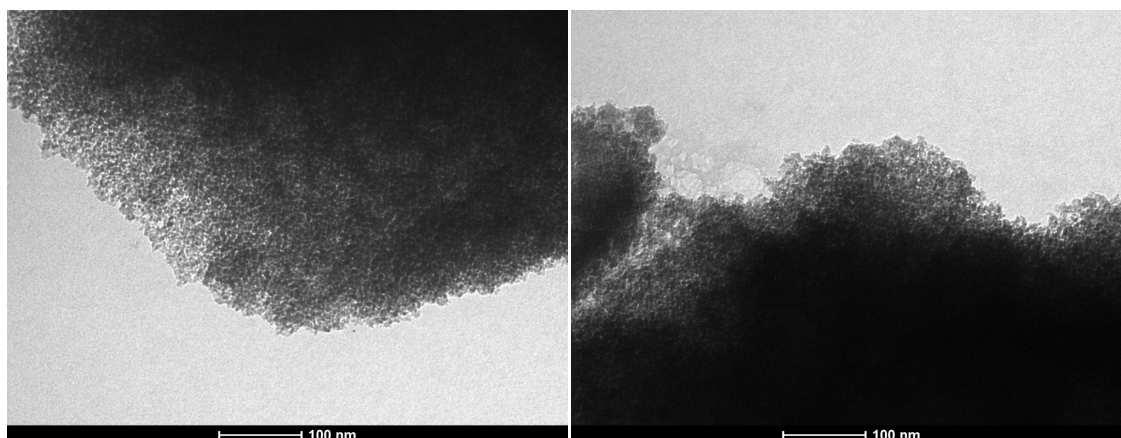


Figura 5.39: Imagens obtidas ao MET da amostras B02.

Os resultados obtidos por MET para as amostras B01 e B02 são bastante similares entre si e mostram materiais particulados sem forma e sem tamanho definido sugerindo a formação de mesoporos altamente dispersos e desordenados ^[135,186]. Os fragmentos foram obtidos da desagregação de fragmentos maiores não sendo esperada a formação de tamanhos e formato regulares. Não foram observadas segregações de fases sugerindo elevada homogeneidade dos óxidos mistos sintetizados. Conforme reportado por Kim e colaboradores ^[36] a catálise ácida aumenta a taxa de hidrólise produzindo polímeros mais extensos e menos interligados e a catálise básica aumenta a taxa de condensação formando géis mais compactos e interligados favorecendo a dispersão de aglomerados. Mesmo utilizando diferentes tipos de catalisadores as amostras não apresentam estrutura muito diferente, mas é possível observar menor dispersão de aglomerados na catálise ácida. Os dados obtidos na adsorção gasosa e difração de raios X corroboram com a formação desta estrutura.

5.3.6. Análise térmica

Para as análises térmicas foram utilizadas as frações dos xerogéis das amostras B01 (catálise ácida) e B02 (catálise básica) separadas antes da etapa de secagem e calcinação. Os resultados obtidos de TG e DSC são mostrados na Figura 5.40.

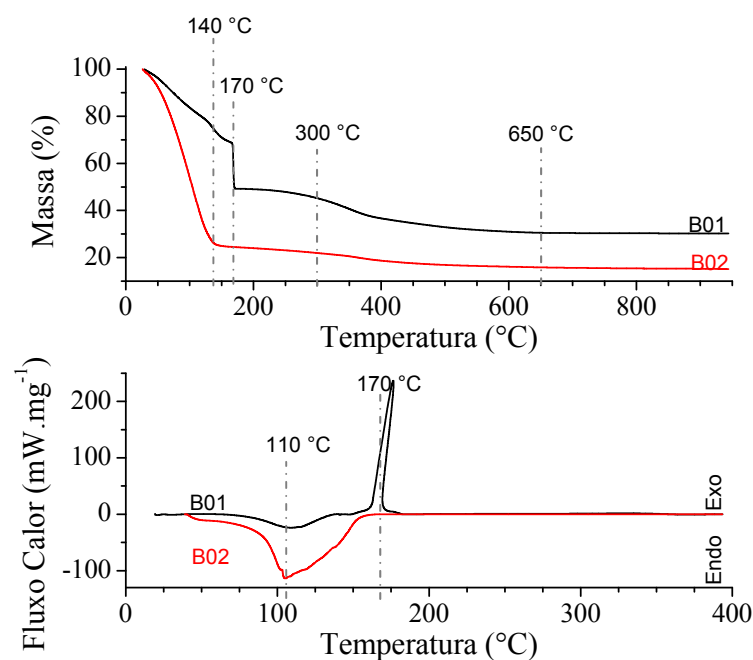


Figura 5.40: Resultados de TG e DSC das amostras B01 e B02.

Observada perda de massa, em cerca de 30 %_{m/m} para B01 (catálise ácida) e 70 %_{m/m} para B02 (catálise básica), até 140 °C relativa à remoção de água, alcóxidos e reagentes fisiossorvidos^[188-190]. Este evento térmico é também associado ao fluxo de calor endotérmico observado no perfil de DSC para ambas as amostras sendo mais evidente na amostra B02. A amostra catalisada por ácido, B01, exibiu intensa perda de massa, cerca de 20 %_{m/m} a 170 °C o qual é relativo a um pico exotérmico no perfil de DSC. Li e colaboradores^[191] associam este evento à extração de precursores do processo sol-gel. Ying e colaboradores^[192,193] mostram que géis catalisados por ácidos apresentam maior concentração de grupos alcóxidos não reagidos quando comparados com materiais catalisados por bases. As perdas de massa entre as temperaturas de 300 °C e 650 °C podem ser devido à remoção de resíduos orgânicos^[194]. Não foram observadas perdas de massa em temperaturas acima de 650 °C.

5.3.7. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho médio por transformada de Fourier – FTIR

Os espectros de infravermelho obtidos para as amostras B01 e B02 são mostrados na Figura 5.41.

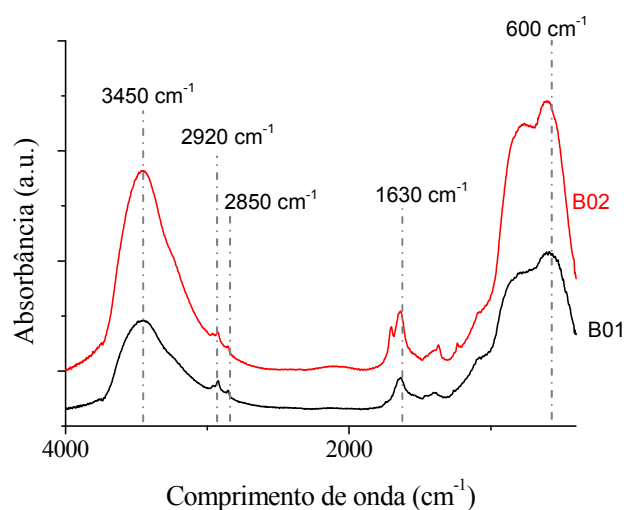


Figura 5.41: Espectro de FTIR das amostras B01 e B02.

As bandas largas observadas em 600 cm^{-1} foram associadas às ligações Al-O^[37]^[195,196] mostrando que materiais base alumina foram obtidos. Não foram observadas bandas no espectro de FTIR relativas às ligações Zr-O ou Ce-O, pois, foram mascaradas pelas bandas Al-O^[197,198]. As bandas observadas em 1630 cm^{-1} e 3450 cm^{-1} foram atribuídas, respectivamente, ao estiramento do grupos OH e vibração da à água adsorvidos^[199,200]. O duplete observado em 2850 cm^{-1} e 2920 cm^{-1} na amostra tratada a 600 °C e não observado na amostra tratada a 1000 °C pode ser associados às ligações C-H de resíduos orgânicos^[100]. Visto que o duplete não foi observado na amostra a 1000 °C sugere-se que este resíduo orgânico foi totalmente removido durante a etapa de tratamento térmico. Este resultado é coerente com o resultado obtido pela TG onde os resíduos orgânicos foram removidos das amostras examinadas em temperaturas entre 300 °C e 650 °C . É possível verificar que em ambas as amostras o material obtido foi a alumina- γ através da similaridade com o espectro típico mostrado por Julian e colaboradores^[171] e com espectros reportados em literatura^[37].

5.4. Obtenção dos Mesoporos com Templates

5.4.1. Síntese das esferas de poliestireno – PS

Na síntese do *template* rígido de macroporos de PS foi obtida, inicialmente, uma solução turva resultante da suspensão de monômero de estireno em água quente. Imediatamente após a adição do $K_2S_2O_8$ formou-se uma solução opaca branca-leitosa intensa estável por todo o processo e por vários dias após a síntese, mesmo sem agitação. Foi obtido no final do processo, após lavagem e secagem das esferas de PS cerca de 30 g de pó fino branco. As esferas de poliestireno sintetizadas, observadas ao MEV e ao MET são mostradas na Figura 5.42.

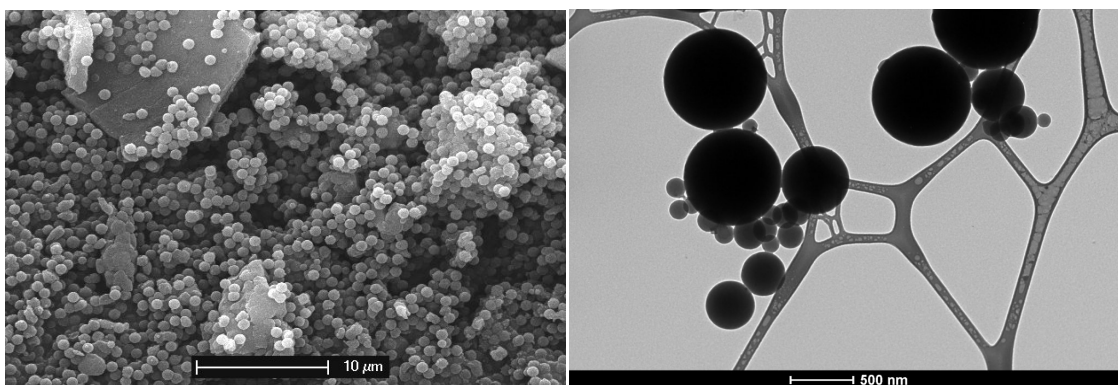


Figura 5.42: Imagens obtidas ao MEV (dir.) e ao MET (esq.) das esferas de poliestireno.

É possível observar claramente o formato esférico monodisperso das partículas e a presença de duas faixas de tamanhos diferenciadas.

Foram obtidas vinte imagens aleatórias ao MET e as partículas presentes foram mensuradas. Uma partícula foi medida vinte vezes para se estimar o erro na obtenção do tamanho das partículas. O desvio padrão encontrado intrínseco a este procedimento de medição foi de 6 nm. Foram medidas 467 partículas com tamanhos entre 68 nm e 968 nm com tamanho médio de 466 nm (+/- 318 nm). A dispersão dos tamanhos de partículas mensurados é mostrada na Figura 5.43.

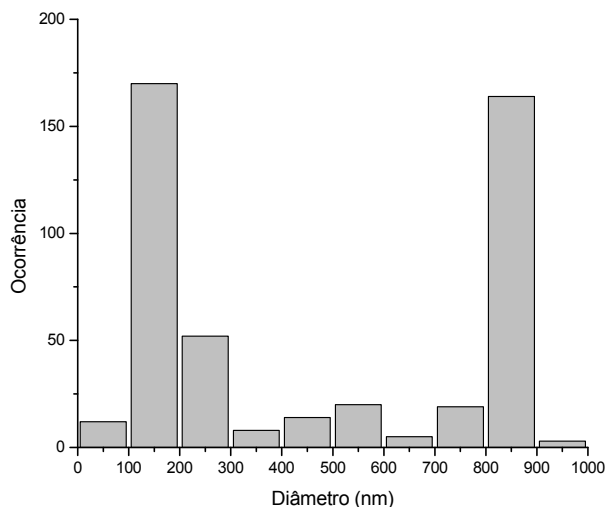


Figura 5.43: Distribuição de tamanho das esferas de poliestireno.

O desvio encontrado é muito elevado se comparado com o tamanho médio. Porém, nota-se claramente a concentração das partículas em duas faixas de tamanho distintas uma em torno de 150 nm e outra em torno de 850 nm. Separando as partículas nestas duas faixas foram obtidos, compreendendo 51 % das partículas, tamanhos entre 68 nm a 330 nm com tamanho médio de 168 nm (+/- 48 nm) e, compreendendo 39 % das partículas, tamanhos entre 776 nm e 964 nm com média de 835 nm (+/- 29 nm). As demais (10 %) estão em tamanhos entre 330 nm e 776 nm. Os desvios padrões obtidos na determinação do tamanho médio são maiores que o desvio padrão da técnica de medida.

Os resultados obtidos são similares aos encontrados por Sem e colaboradores ^[21] que obtiveram partículas esféricas de poliestireno com tamanhos variando de 230 nm a 857 nm variando de acordo com as variações nas condições de síntese por eles pospostas. A relação mais nítida é o aumento do tamanho das partículas com o aumento da concentração de estireno na solução inicial. A razão de persulfato de potássio, agitação e temperatura foram constantes. Outros autores como Loiola e colaboradores ^[22], Bian e colaboradores ^[143], Hazarika e colaboradores ^[158] e Fujita e colaboradores ^[159] também obtiveram partículas esféricas monodispersas de poliestireno com tamanho de partícula em escala nanométrica, porém sem detalhamentos do tamanho e distribuição.

5.4.2. Adsorção e dessorção de nitrogênio

Amostras obtidas com frações sobrenadantes pobres em PS e frações decantadas ricas em PS foram separadas sendo denominadas de amostra A e amostra B em um mesmo experimento. Outros tipos de separação entre sobrenadante e decantado foram denominadas como amostra Aa, amostra Ab, etc.

Amostra 01A-W00.0403.40 e 01B-W00.0403.40.PS

A isoterma obtida e a distribuição de tamanho de poro para a amostra 01A são mostradas na Figura 5.44.

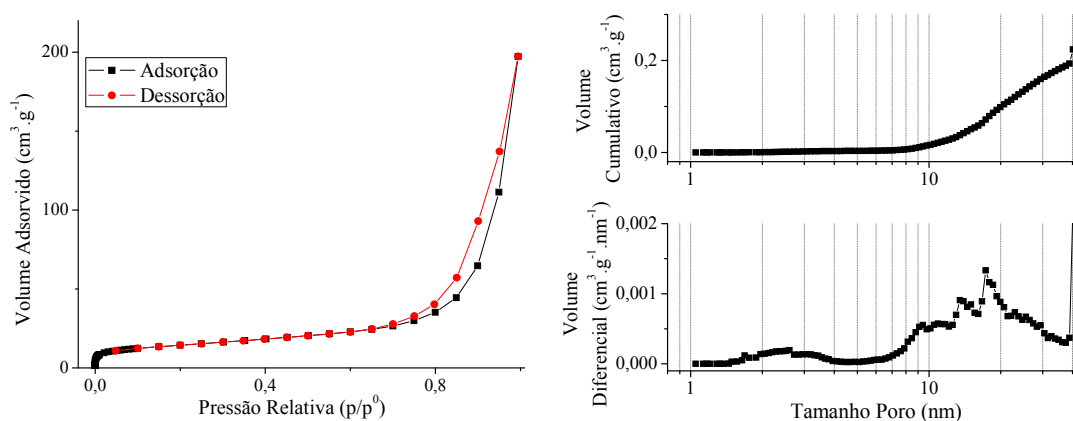


Figura 5.44: Isotermas de sorção gasosa (esq.) e distribuição de tamanho de poro (dir.) da amostra 01A

A isoterma obtida e a distribuição de tamanho de poro para a amostra 01B são mostradas na Figura 5.45.

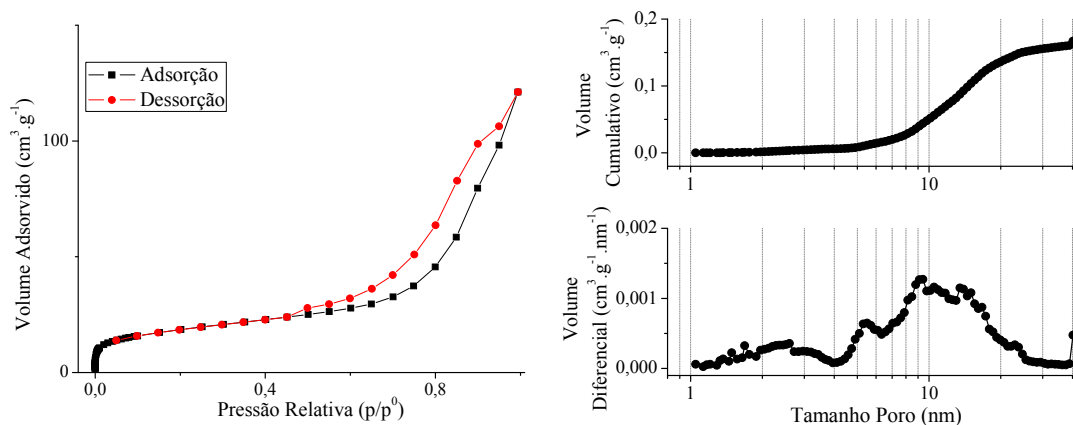


Figura 5.45: Isotermas de sorção gasosa (esq.) e distribuição de tamanho de poro (dir.) da amostra 01B

Amostra 02A-W00.1311.40 e 02B-W00.1311.40.PS

A isoterma obtida e a distribuição de tamanho de poro para a amostra 02A são mostradas na Figura 5.46.

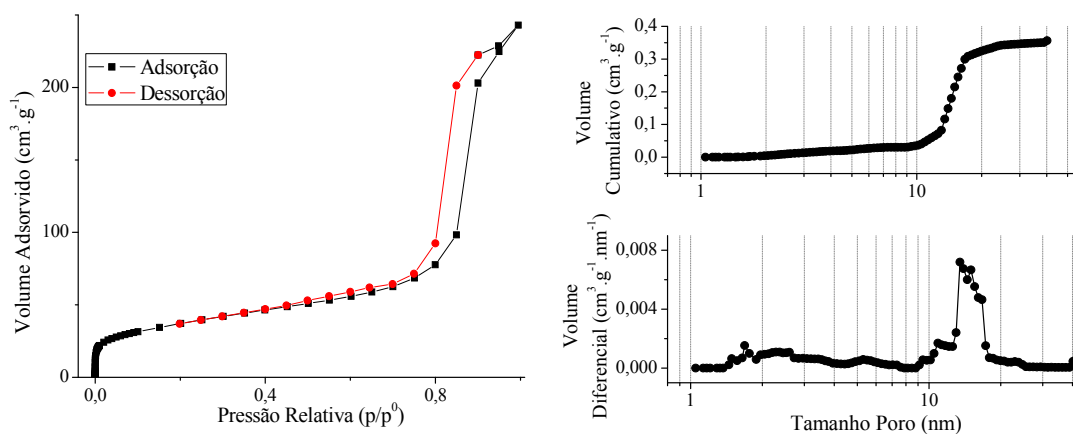


Figura 5.46: Isotermas de sorção gasosa (esq.) e distribuição de tamanho de poro (dir.) da amostra 02A

A isoterma obtida e a distribuição de tamanho de poro para a amostra 02B são mostradas na Figura 5.47.

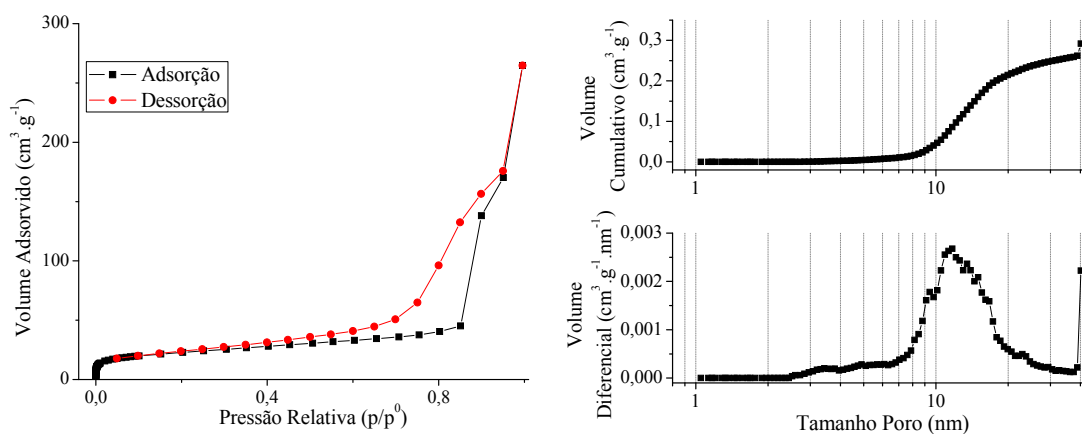


Figura 5.47: Isotermas de sorção gasosa (esq.) e distribuição de tamanho de poro (dir.) da amostra 02B

Amostra 03-W00.2807.20

A isoterma obtida e a distribuição de tamanho de poro para a amostra 03 são mostradas na Figura 5.48.

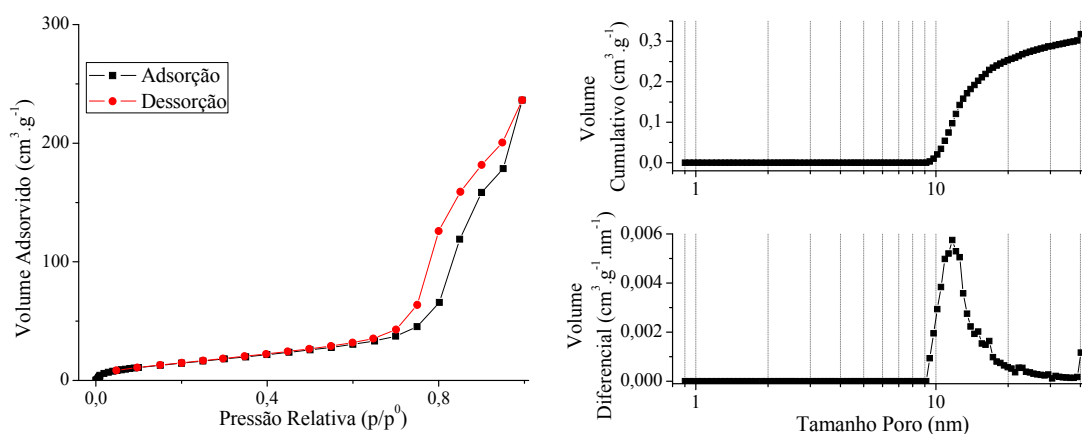


Figura 5.48: Isotermas de sorção gasosa (esq.) e distribuição de tamanho de poro (dir.) da amostra 03

Amostra 04-W00.2807.40

A isoterma obtida e a distribuição de tamanho de poro para a amostra 04 são mostradas na Figura 5.49.

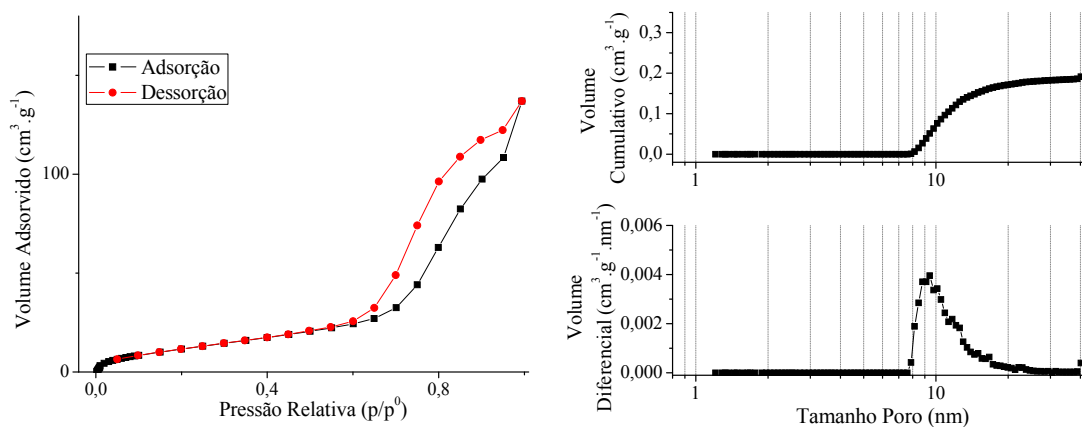


Figura 5.49: Isotermas de sorção gasosa (esq.) e distribuição de tamanho de poro (dir.) da amostra 04

Amostra 05-W00.2808.40

A isoterma obtida e a distribuição de tamanho de poro para a amostra 05 são mostradas na Figura 5.50.

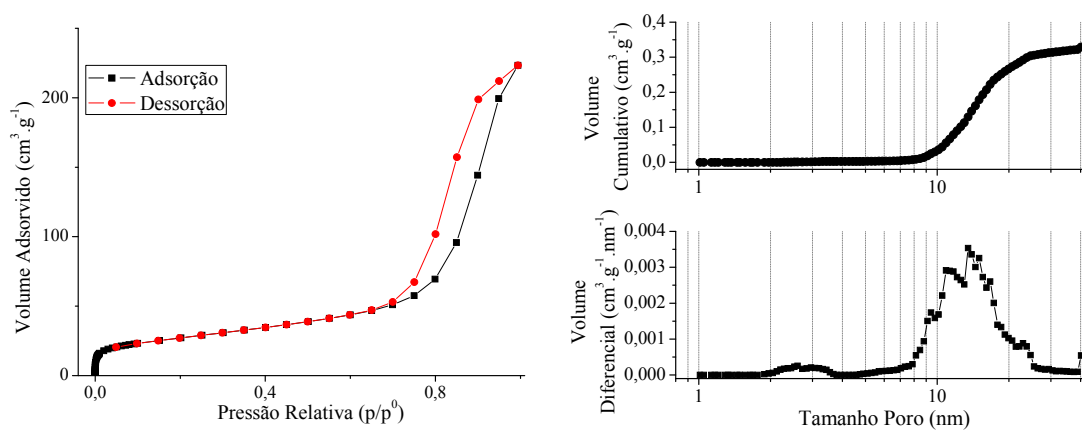


Figura 5.50: Isotermas de sorção gasosa (esq.) e distribuição de tamanho de poro (dir.) da amostra 05

Amostra 06-W00.2808.80

A isoterma obtida e a distribuição de tamanho de poro para a amostra 06 são mostradas na Figura 5.51.

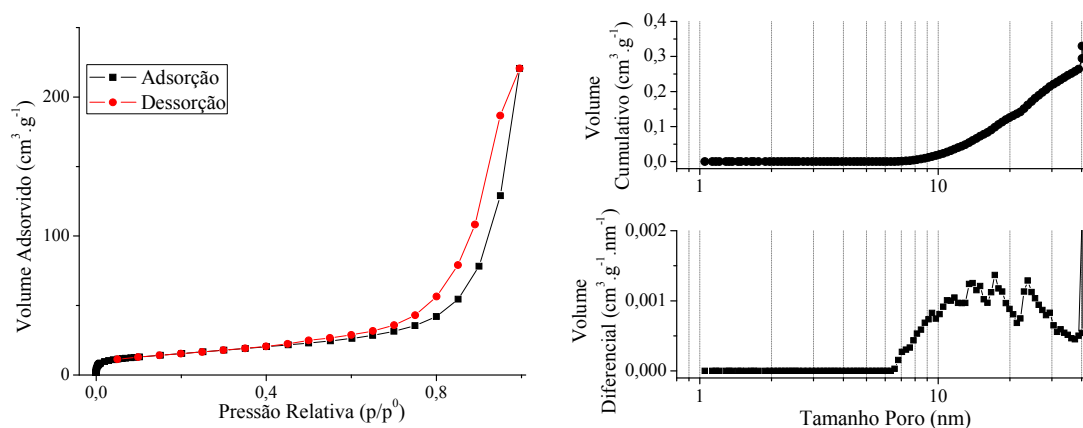


Figura 5.51: Isotermas de sorção gasosa (esq.) e distribuição de tamanho de poro (dir.) da amostra 06

Amostra 07A-W04.0608.80

A isoterma obtida e a distribuição de tamanho de poro para a amostra 07Aa (fase decantada) são mostradas na Figura 5.52.

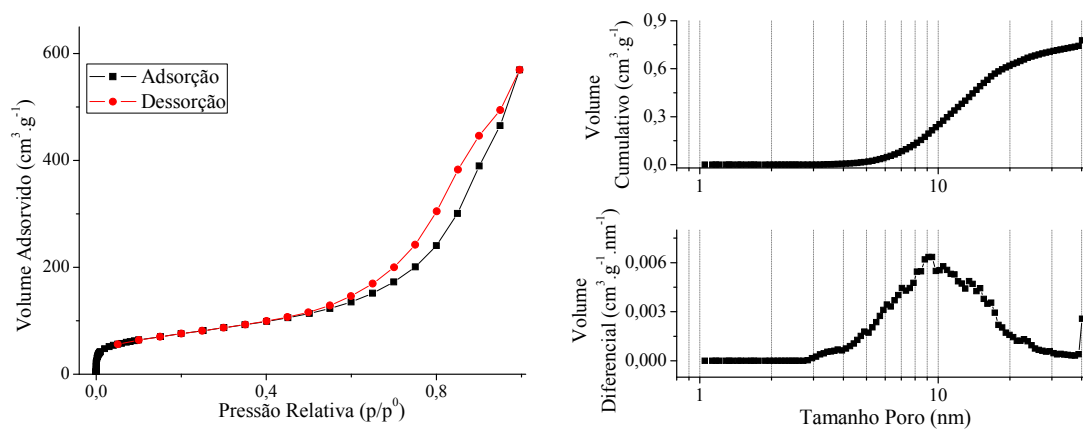


Figura 5.52: Isotermas de sorção gasosa (esq.) e distribuição de tamanho de poro (dir.) da amostra 07aa

A isoterma obtida e a distribuição de tamanho de poro para a amostra 07Ab (fase sobrenadante) são mostradas na Figura 5.53.

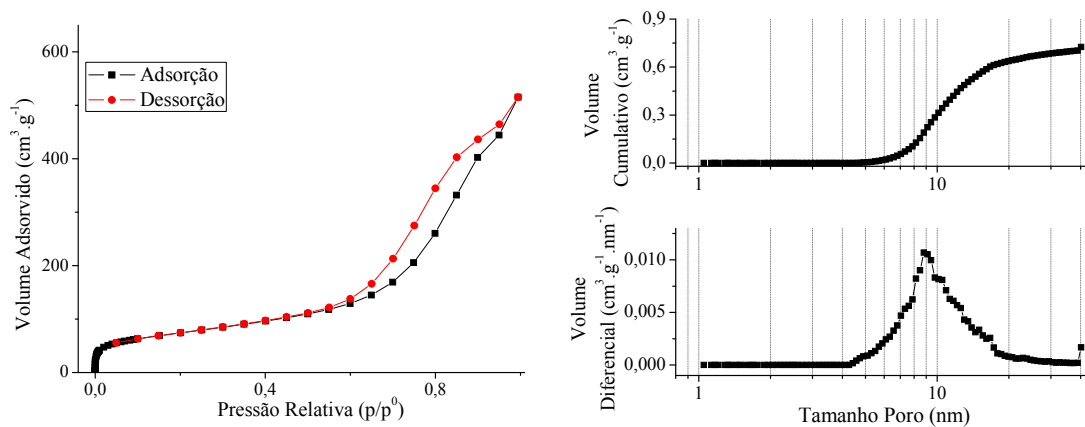


Figura 5.53: Isotermas de sorção gasosa (esq.) e distribuição de tamanho de poro (dir.) da amostra 07Ab

Amostra 08-W04.1308.80

A isoterma obtida e a distribuição de tamanho de poro para a amostra 08 são mostradas na Figura 5.54.

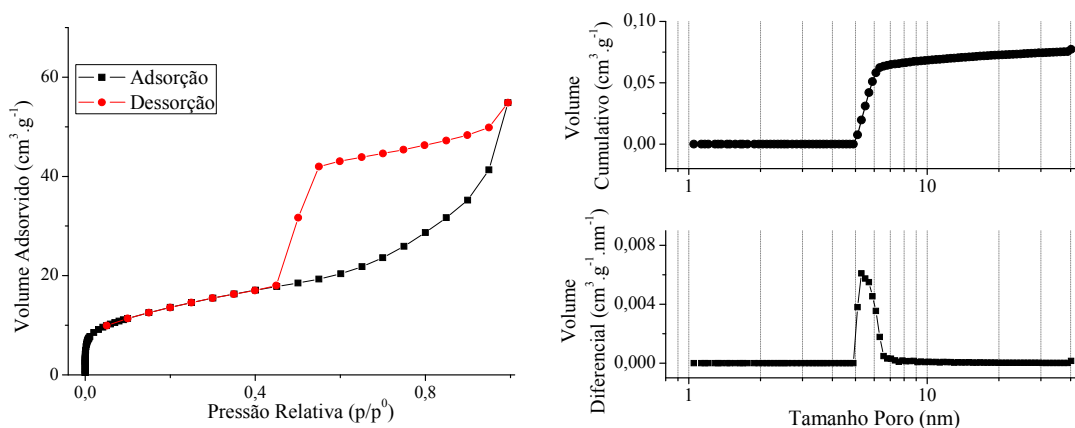


Figura 5.54: Isotermas de sorção gasosa (esq.) e distribuição de tamanho de poro (dir.) da amostra 08

Amostra 09-W04.1408.80

A isoterma obtida e a distribuição de tamanho de poro para a amostra 09 são mostradas na Figura 5.55.

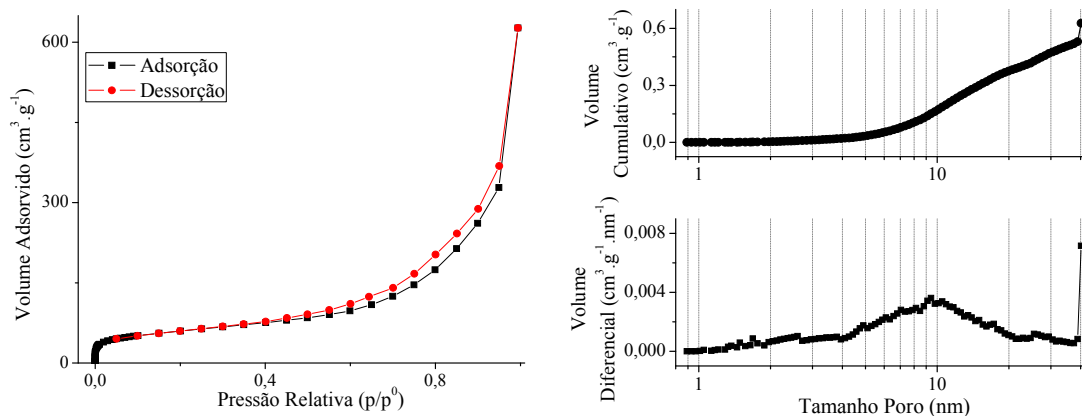


Figura 5.55: Isotermas de sorção gasosa (esq.) e distribuição de tamanho de poro (dir.) da amostra 09.

Amostra 10-W20.1905.80

A isoterma obtida e a distribuição de tamanho de poro para a amostra 10aa (fase sólida superior) são mostradas na Figura 5.56.

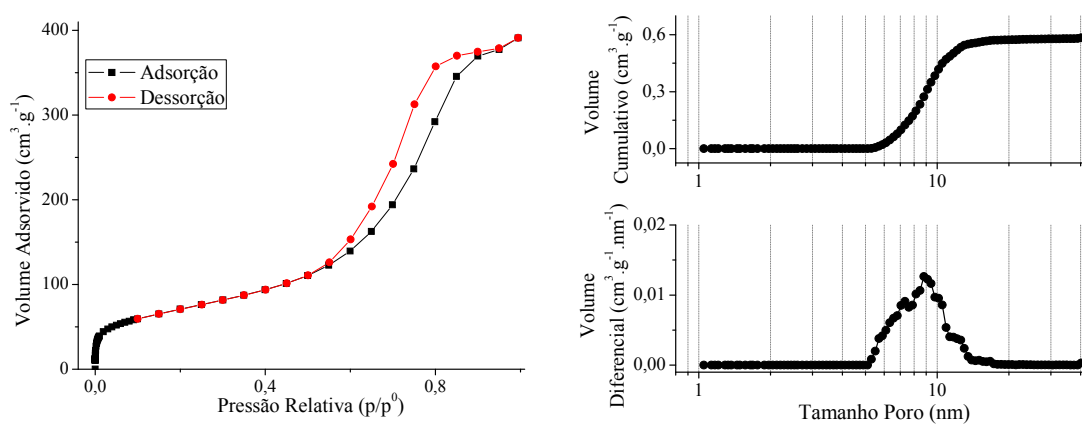


Figura 5.56: Isotermas de sorção gasosa (esq.) e distribuição de tamanho de poro (dir.) da amostra 10aa

A isoterma obtida e a distribuição de tamanho de poro para a amostra 10ab (fase sólida inferior) são mostradas na Figura 5.57.

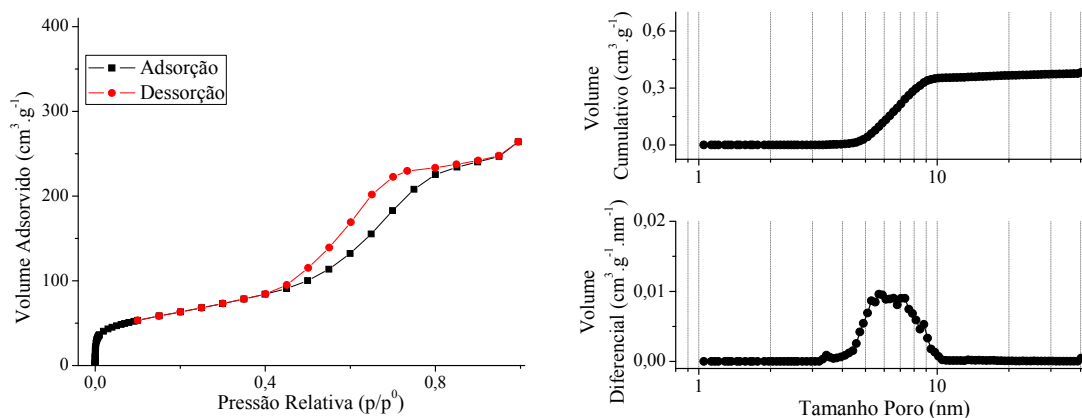


Figura 5.57: Isotermas de sorção gasosa (esq.) e distribuição de tamanho de poro (dir.) da amostra 10ab

A isoterma obtida e a distribuição de tamanho de poro para a amostra 10ac (fase IV sobrenadante) são mostradas na Figura 5.58.

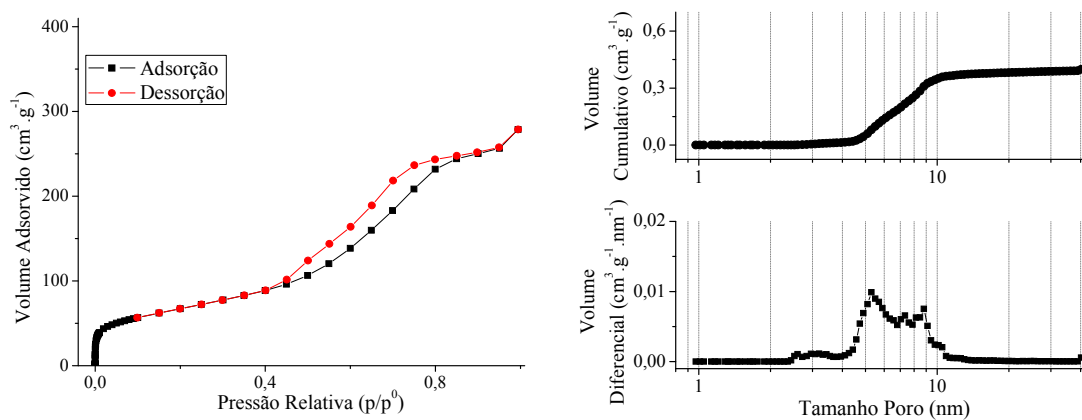


Figura 5.58: Isotermas de sorção gasosa (esq.) e distribuição de tamanho de poro (dir.) da amostra 10ac

Amostra 11-W50.0109.40

A isoterma obtida e a distribuição de tamanho de poro para a amostra 11 são mostradas na Figura 5.59.

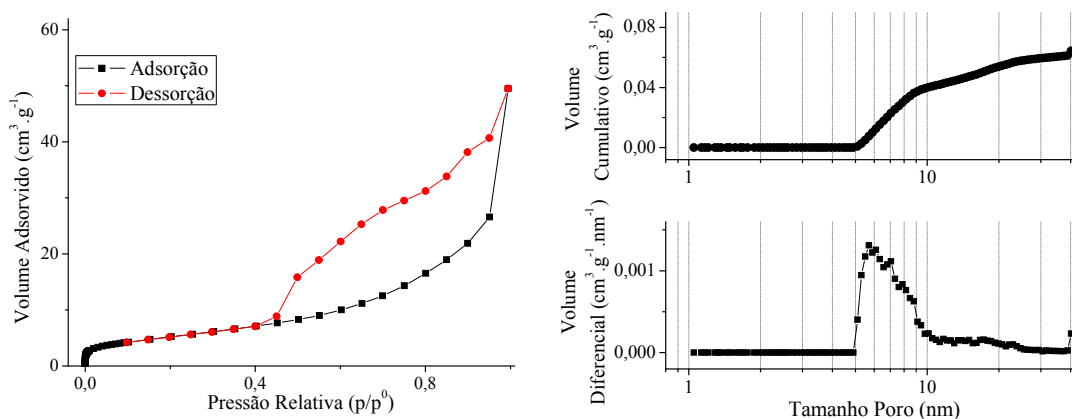


Figura 5.59: Isotermas de sorção gasosa (esq.) e distribuição de tamanho de poro (dir.) da amostra 11

Amostra 12-W50.0109.80

A isoterma obtida e a distribuição de tamanho de poro para a amostra 12aa (fase sobrenadante) são mostradas na Figura 5.60.

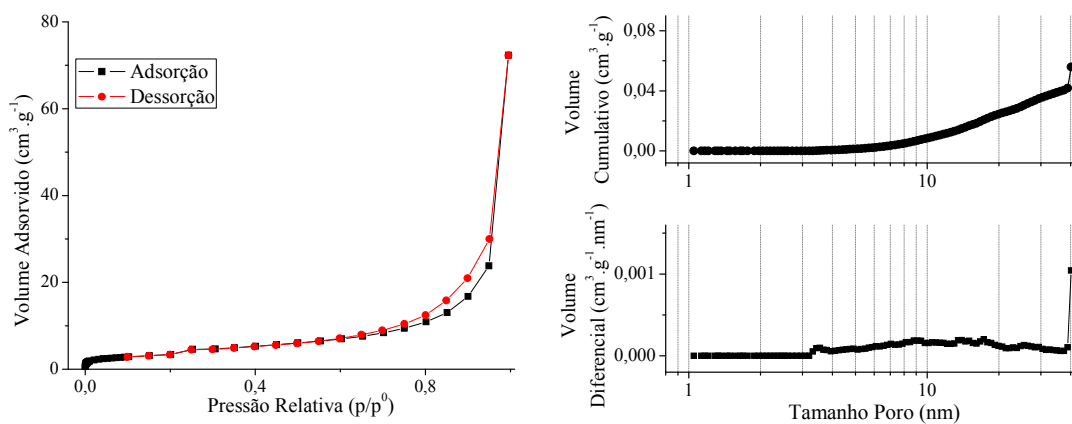


Figura 5.60: Isotermas de sorção gasosa (esq.) e distribuição de tamanho de poro (dir.) da amostra 12aa - sobrenadante

A isoterma obtida e a distribuição de tamanho de poro para a amostra 12ab (fase precipitada) são mostradas na Figura 5.61.

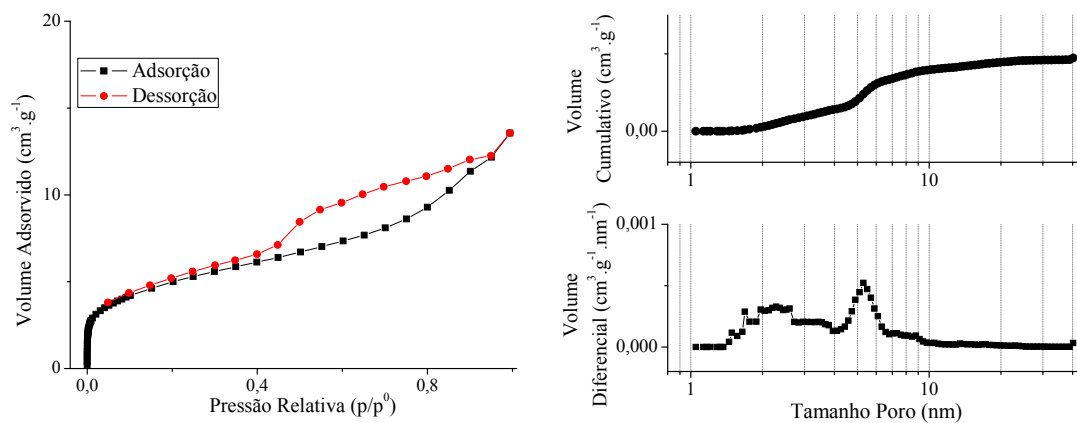


Figura 5.61: Isotermas de sorção gasosa (esq.) e distribuição de tamanho de poro (dir.) da amostra 12a2

Amostra 13A-W50.0307.80 e 13B-W50.0307.80.PS

A isoterma obtida e a distribuição de tamanho de poro para a amostra 13A são mostradas na Figura 5.62.

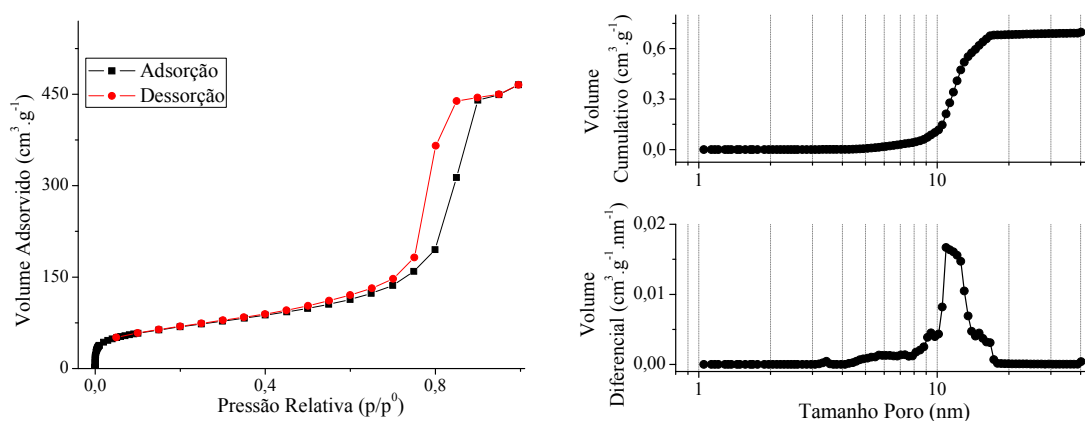


Figura 5.62: Isotermas de sorção gasosa (esq.) e distribuição de tamanho de poro (dir.) da amostra 13a

A isoterma obtida e a distribuição de tamanho de poro para a amostra 13B são mostradas na Figura 5.63.

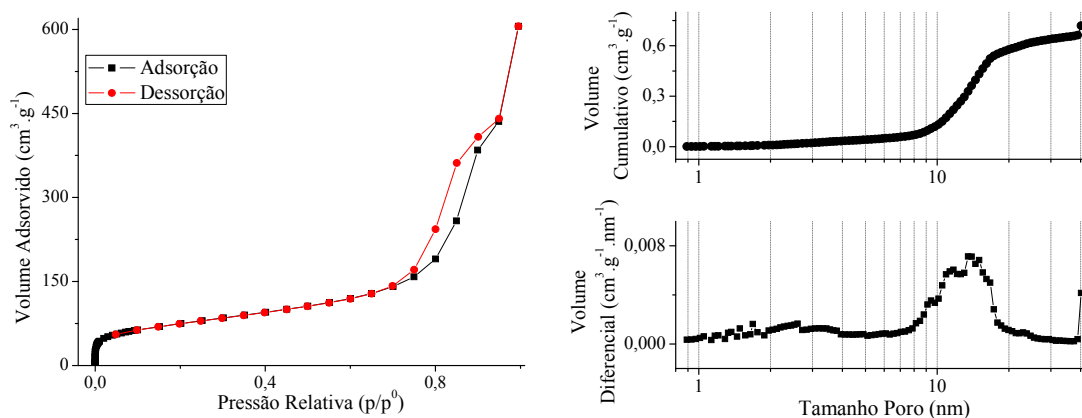


Figura 5.63: Isotermas de sorção gasosa (esq.) e distribuição de tamanho de poro (dir.) da amostra 13B

Amostra 14-W50.0407.80

A isoterma obtida e a distribuição de tamanho de poro para a amostra 14 são mostradas na Figura 5.64.

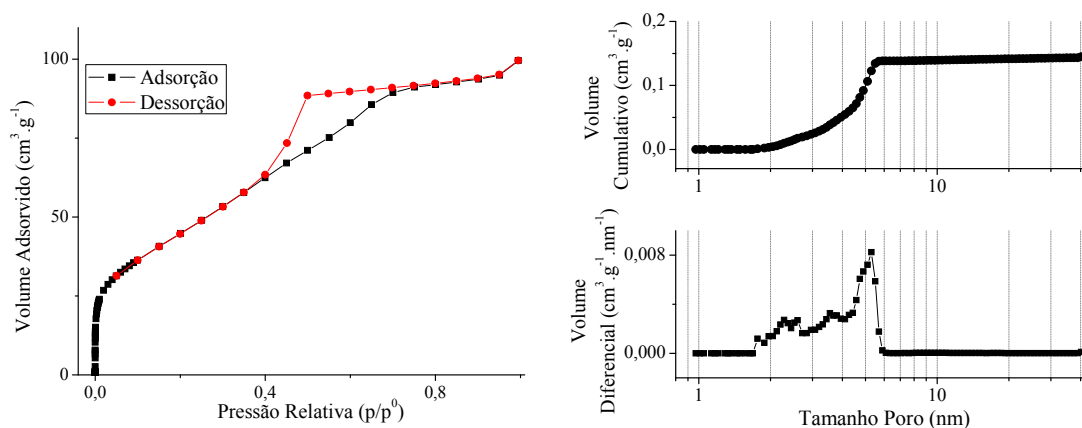


Figura 5.64: Isotermas de sorção gasosa (esq.) e distribuição de tamanho de poro (dir.) da amostra 14

Amostra 15-W100.0606.80.PS

A isoterma obtida e a distribuição de tamanho de poro para a amostra 15 são mostradas na Figura 5.65.

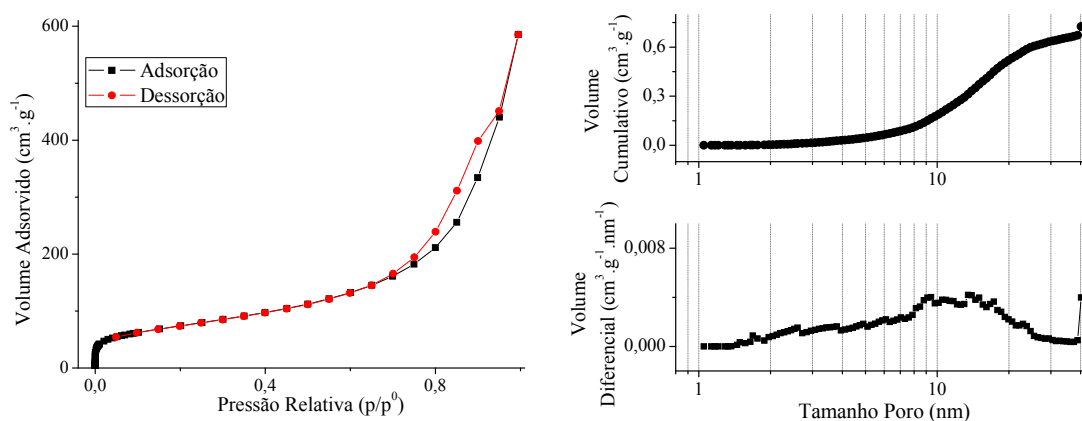


Figura 5.65: Isotermas de sorção gasosa (esq.) e distribuição de tamanho de poro (dir.) da amostra 15

Amostra 16A-W100.3006.80 e 16B-W100.3006.80PS

A isoterma obtida e a distribuição de tamanho de poro para a amostra 16A são mostradas na Figura 5.66.

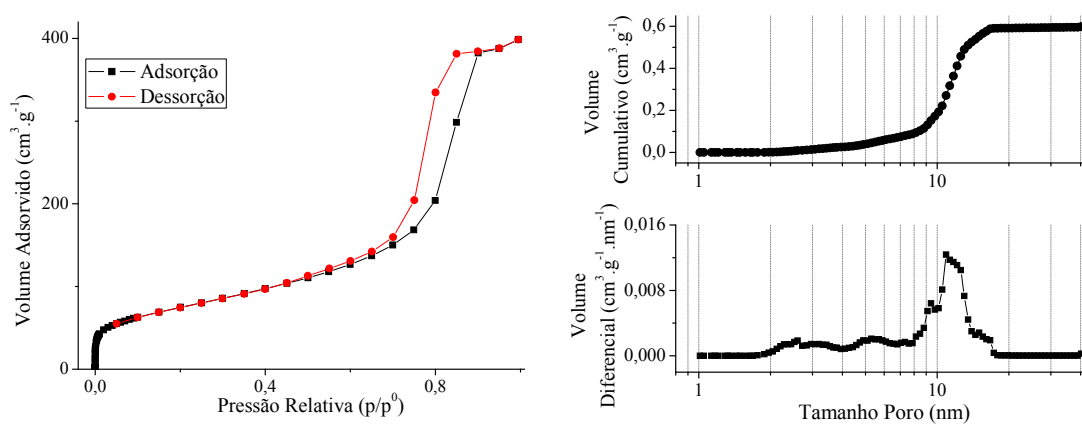


Figura 5.66: Isotermas de sorção gasosa (esq.) e distribuição de tamanho de poro (dir.) da amostra 16a

A isoterma obtida e a distribuição de tamanho de poro para a amostra 16B são mostradas na Figura 5.67.

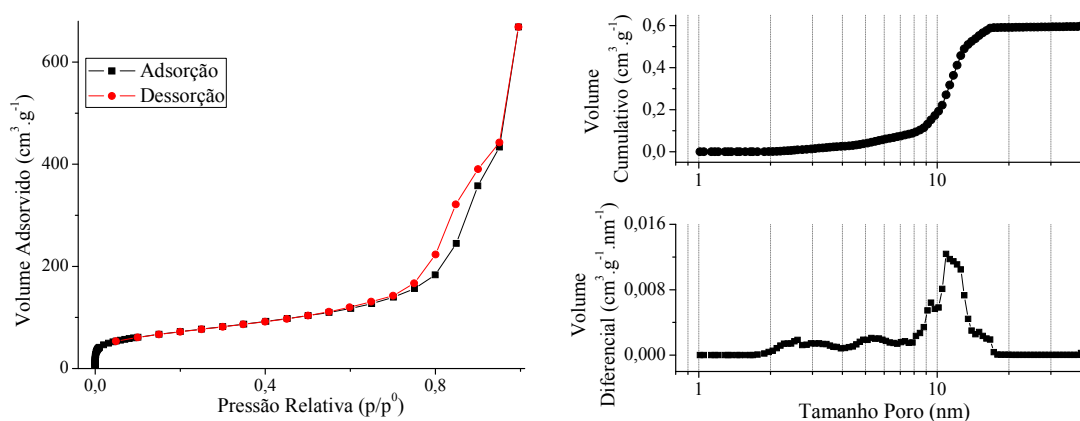


Figura 5.67: Isotermas de sorção gasosa (esq.) e distribuição de tamanho de poro (dir.) da amostra 16b

Conforme mostrado a transição da adsorção monocamada para a adsorção multicamada foi observada em baixa pressão relativa, menor que $p/p^0 = 0,05$ para todas as amostras. Observa-se nas isotermas inclinação nas faixas intermediárias situadas a partir de $p/p^0 = 0,05$ até o início dos ciclos de histereses que se apresentaram bem definidos.

Os valores de área superficial específica, obtidos pelo método BET, variam de $16 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (+/- $1 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) para a amostra 1A, até $271 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (+/- $14 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) para a amostra 7aa. O volume total adsorvido apresentou-se maior para as amostras com maior área superficial, independente do tipo de isoterma e de histerese.

As distribuições de tamanho de poro mostram valores entre aproximadamente 2 nm e 40 nm com médias entre 5,3 nm (+/- 0,3 nm) e 40 nm (+/- 2 nm). Os volumes de poros apresentaram valores entre $0,08 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ (+/- $0,01 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$) e $0,78 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ (+/- $0,04 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$). Quanto maior foi o valor encontrado de área superficial maior foi o valor de volume de poro. O tamanho médio de poros depende da sua distribuição. Resultados com pequena dispersão (amostras 7 e 10) apresentam tamanho médio de poro maior com o aumento da área superficial. Resultados com alta dispersão (amostras 6 e 12) não sequeem esta tendência mostrando valores médio de 40 nm para amostras de baixa área superficial com valores abaixo de $50 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Os resultados obtidos estão resumidos na Tabela 5.8.

Tabela V.8: Resultados da adsorção gasosa para as amostras 01 até 16.

Amostra	S_{BET} ($m^2.g^{-1}$)	Tam. (nm)	Vol. ($cm^3.g^{-1}$)	Isoterma / Histerese
01A	50 (+/- 3)	40 (+/- 2)	0,22 (+/- 0,01)	II / H3
01B	64 (+/- 3)	9,4 (+/- 0,5)	0,17 (+/- 0,01)	II / H2~H3
02A	130 (+/- 7)	13,5 (+/- 0,7)	0,35 (+/- 0,00)	IV / H2
02B	77 (+/- 4)	11,7 (+/- 0,6)	0,29 (+/- 0,01)	II / H3
03	62 (+/- 3)	11,7 (+/- 0,6)	0,32 (+/- 0,02)	II / H2~H3
04	50 (+/- 3)	9,4 (+/- 0,5)	0,19 (+/- 0,01)	II / H2~H3
05	95 (+/- 5)	13,5 (+/- 0,7)	0,33 (+/- 0,02)	II / H2~H3
06	56 (+/- 3)	40 (+/- 2)	0,29 (+/- 0,01)	II / H3
07Aa	271 (+/- 14)	9,1 (+/- 0,5)	0,78 (+/- 0,04)	II / H3
07Ab	264 (+/- 13)	8,8 (+/- 0,4)	0,73 (+/- 0,04)	II / H2~H3
08	48 (+/- 2)	5,3 (+/- 0,3)	0,08 (+/- 0,01)	II / H2
09	209 (+/- 10)	40 (+/- 2)	0,63 (+/- 0,03)	II / H3
10Aa	256 (+/- 13)	8,8 (+/- 0,4)	0,58 (+/- 0,03)	IV / H2
10Ab	228 (+/- 11)	5,7 (+/- 0,3)	0,38 (+/- 0,02)	IV / H2
10Ac	242 (+/- 12)	5,3 (+/- 0,3)	0,40 (+/- 0,02)	IV / H2
11	19 (+/- 1)	5,7 (+/- 0,3)	0,06 (+/- 0,01)	II / H2
12Aa	16 (+/- 1)	40 (+/- 2)	0,06 (+/- 0,01)	II / H3
12Ab	17 (+/- 1)	5,3 (+/- 0,3)	0,02 (+/- 0,01)	II / H4
13A	242 (+/- 12)	10,9 (+/- 0,5)	0,70 (+/- 0,03)	IV / H2
13B	263 (+/- 13)	13,5 (+/- 0,7)	0,72 (+/- 0,04)	II / H2~H3
14	171 (+/- 9)	5,3 (+/- 0,3)	0,14 (+/- 0,01)	IV / H2
15	266 (+/- 13)	13,5 (+/- 0,7)	0,73 (+/- 0,04)	II / H3
16A	268 (+/- 13)	10,9 (+/- 0,5)	0,60 (+/- 0,03)	IV / H2
16B	255 (+/- 13)	14,0 (+/- 0,7)	0,73 (+/- 0,04)	II / H3

As isotermas apresentadas para as amostras 02A, 10Aa, 10Ab, 10Ac, 13A, 14 e 16A são caracterizadas como isotermas Tipo IV com histereses Tipo H2, conforme recomendação da IUPAC ^[165]. Indicam a presença de sólidos aglomerados ou compactados formando mesoporos com distribuição de tamanho irregular e forma indefinida. As isotermas das demais amostras são caracterizadas como isotermas

Tipo II com histereses tipo H2 ou com histereses intermediárias entre H2 e H3 que indicam a presença parcial de sólidos mesoporosos e macroporos oriundos de aglomerados de partículas lamelares com poros no formato de fendas e Tipo H4 (amostra 12Ab) sugerindo mesoporos em forma de fenda estreita.

Amostras sem adição de água para formação de sólidos de forma lenta e controlada através da redução da taxa de hidrólise^[109], foram obtidas por meio de dissolução dos reagentes em etanol assim como as sínteses reportadas^[137-141]. Os resultados observados nestas amostras (amostras 1, 2, 3, 4, 5 e 6) apresentam área superficial específica entre $50 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ e $130 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

Razões molares de água/TSBA entre 04 e 50 (amostras 7, 9, 10, 13 e 14) apresentaram elevada área superficial específica entre $171 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (+/- $9 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) e $271 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (+/- $14 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$). As amostras 8, 11 e 12 também estão em razões molares de água/TSBA entre 4 e 50, entretanto apresentaram baixa área superficial abaixo de $50 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

Amostras com razão molar de água igual a 100 (amostras 15 e 16) apresentaram área superficial específica de aproximadamente $250 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, tamanho médio de poro em torno de 12 nm e volume de poro em torno de $0,65 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$.

A incorporação de esferas macroporosas de PS apresentou tendência de alteração de isoterma Tipo IV histerese H2 (amostras 13A e 16A) para isoterma Tipo II histerese H3 (amostras 13B e 16B) devido à formação dos macroporos e mesoporos. Esta tendência não foi acompanhada de grandes variações nos valores de área superficial específica e volume de poro. O tamanho médio de poros apresentou ligeiro aumento de cerca de 11 nm para cerca de 14 nm.

Variação nos teores de HNO_3 , de P123 e de ACe/ACZr assim com a temperatura da síntese não demonstrou influência direta sobre os resultados.

5.4.3. Difração de raios X - DRX

Os difratogramas obtidos são mostrados na Figura 5.68.

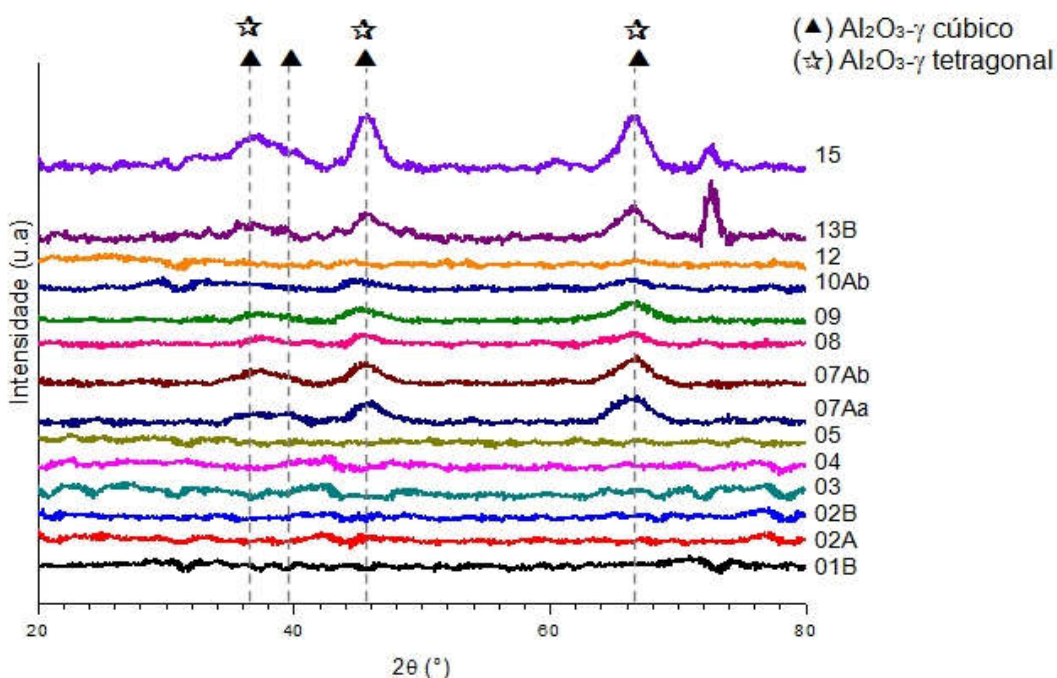


Figura 5.68: Difratogramas obtidos para as amostras 01A a 15 tratadas a 600 °C.

As fases observadas no difratogramas são a $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$ cúbica e a $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$ tetragonal, assim como encontrado na amostra Y0 e nas amostras do DOE com reflexões em 2θ igual 32 ° características dos planos [2 2 0], 37° correspondente ao plano [1 1 3]; 39 ° correspondente ao plano [2 2 2] e sinais um pouco mais intensos em 46 ° correspondente ao plano [0 0 4] e 67 ° correspondente ao plano [4 4 0]^[18,19,33,37,42,46,57]. Também foram observadas reflexões adicionais associadas ao $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$. Foi observado que a adição de céria e zircônia não afetaram a formação da alumina- γ em concordância com estudos prévios^[57,187].

5.4.4. Microscopia eletrônica de transmissão

Amostra 01A-W00.0403.40 e 01B-W00.0403.40.PS

O resultado obtido ao MET para a amostra 01A é mostrado na Figura 5.69.

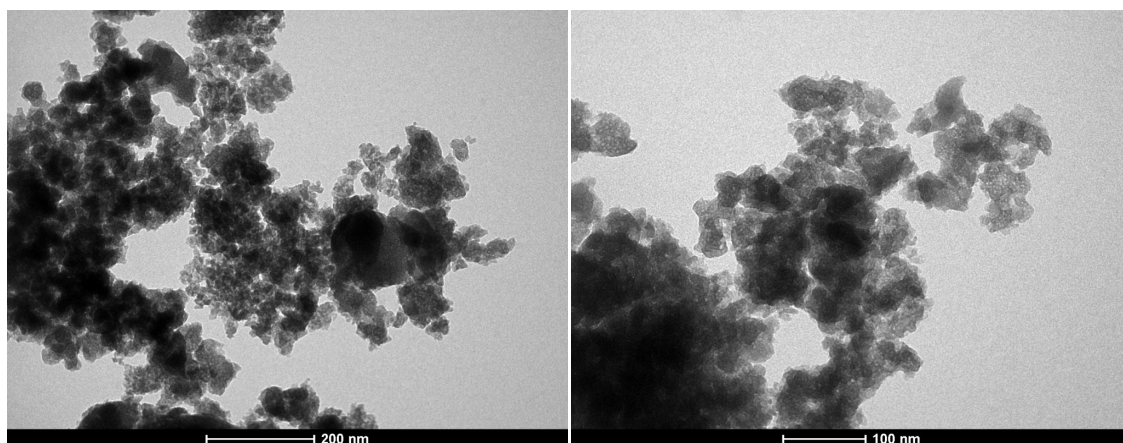


Figura 5.69: Imagens obtidas ao MET da amostra 01A.

O resultado obtido ao MET para a amostra 01B é mostrado na Figura 5.70.

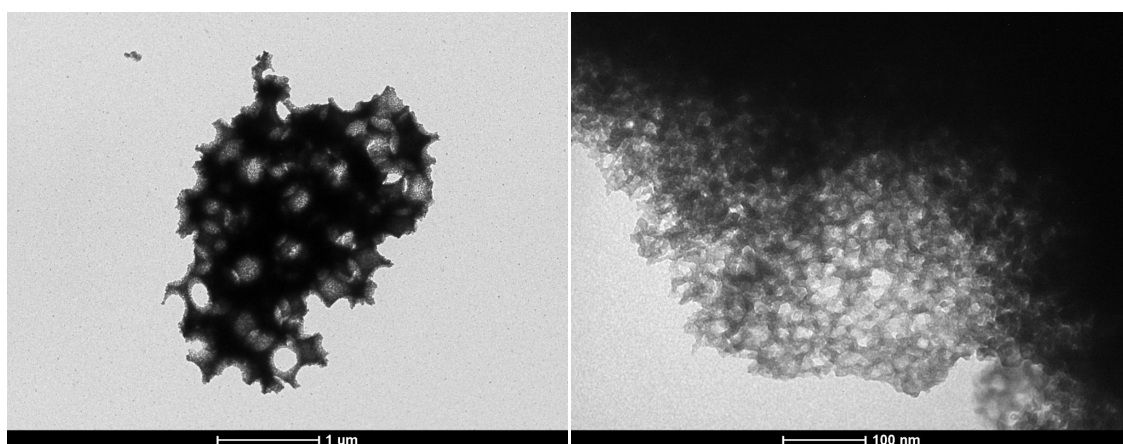


Figura 5.70: Imagens obtidas ao MET da amostra 01B.

Amostra 02A-W00.1311.40 e 02B-W00.1311.40.PS

O resultado obtido ao MET para a amostra 02A é mostrado na Figura 5.71.

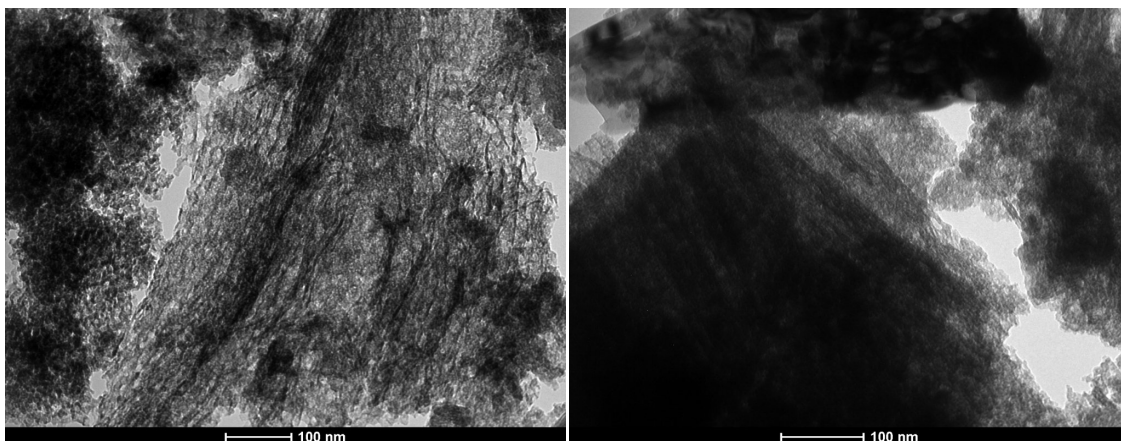


Figura 5.71: Imagens obtidas ao MET da amostra 02A.

O resultado obtido ao MET para a amostra 02B é mostrado na Figura 5.72.

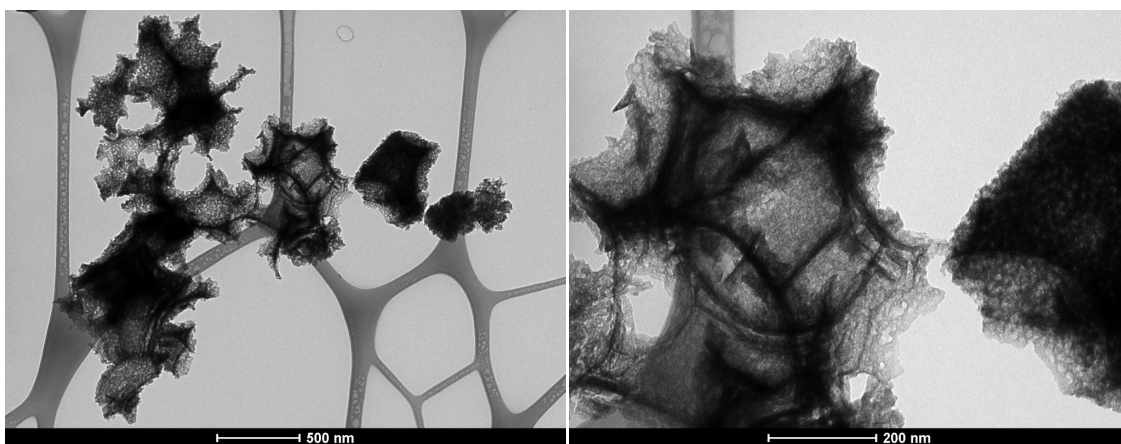


Figura 5.72: Imagens obtidas ao MET da amostra 02B.

Amostra 03-W00.2807.20

O resultado obtido ao MET para a amostra 03 é mostrado na Figura 5.73.

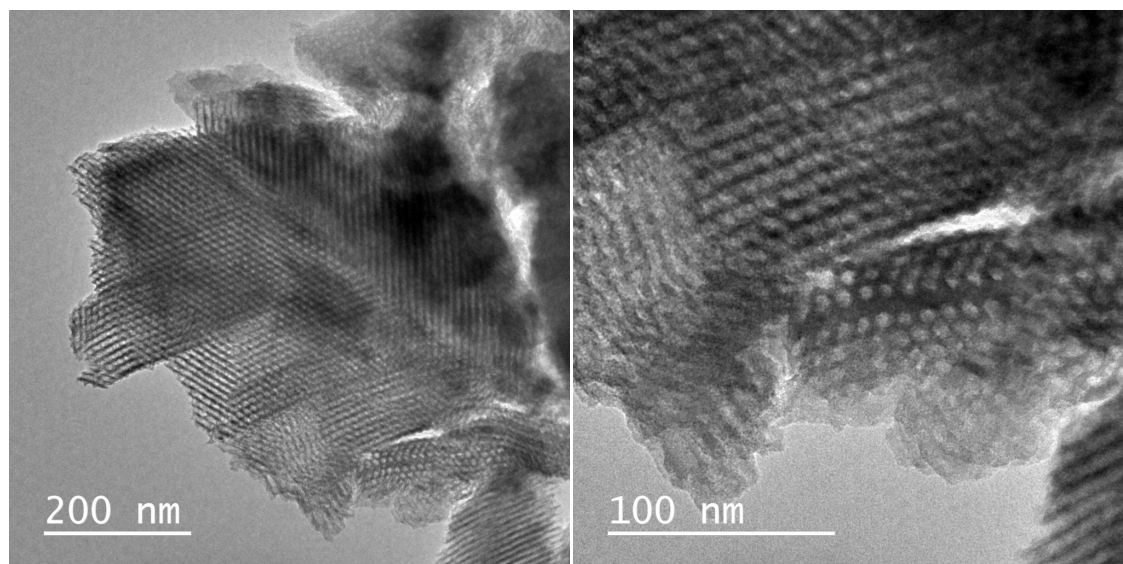


Figura 5.73: Imagens obtidas ao MET da amostra 03.

Amostra 04-W00.2807.40

O resultado obtido ao MET para a amostra 04 é mostrado na Figura 5.74.

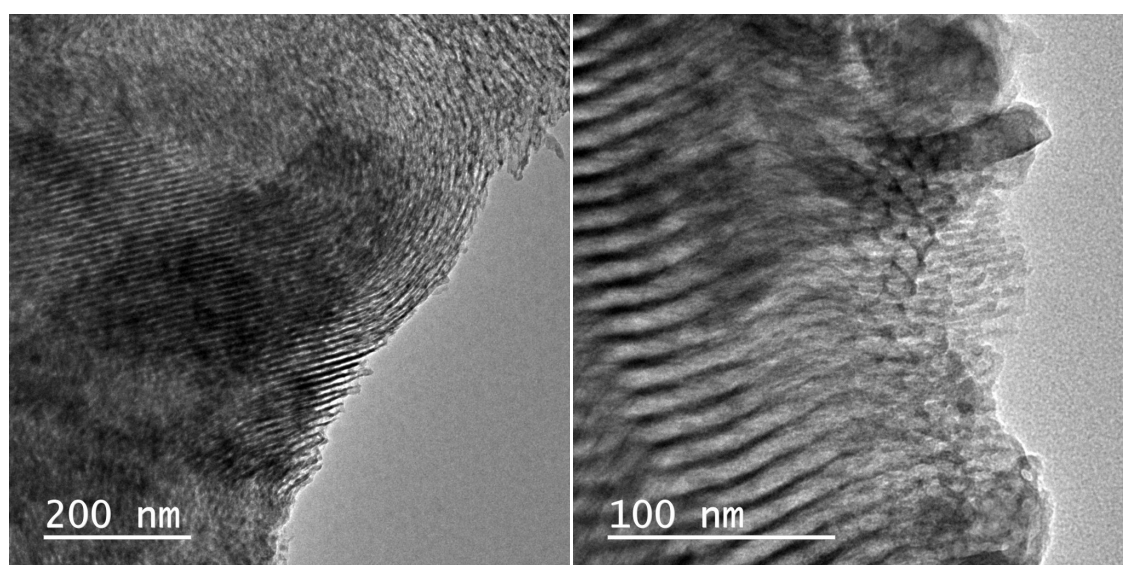


Figura 5.74: Imagens obtidas ao MET da amostra 04.

Amostra 05-W00.2808.40

O resultado obtido ao MET para a amostra 05 é mostrado na Figura 5.75.

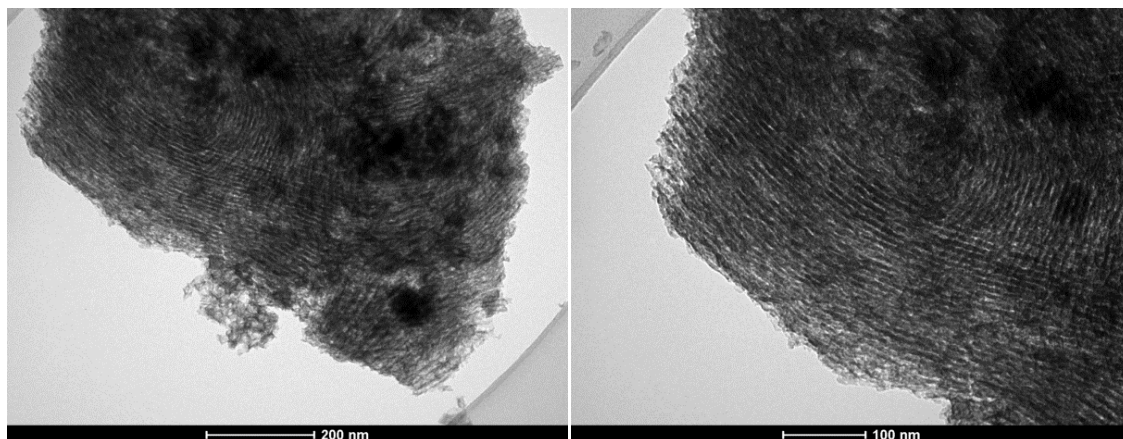


Figura 5.75: Imagens obtidas ao MET da amostra 05.

Amostra 06-W00.2808.80

O resultado obtido ao MET para a amostra 06 é mostrado na Figura 5.76.

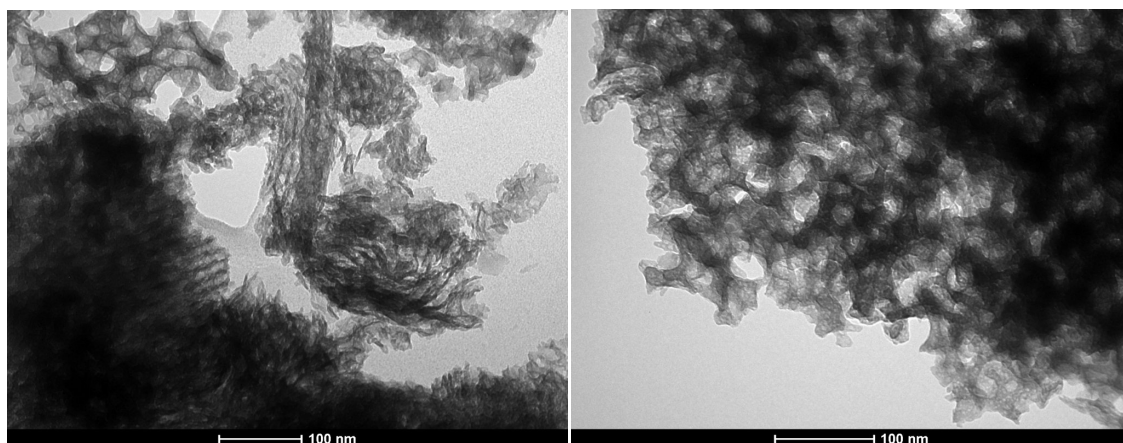


Figura 5.76: Imagens obtidas ao MET da amostra 06.

Amostra 07A-W04.0608.80

O resultado obtido ao MET para a amostra 07Aa é mostrado na Figura 5.77.

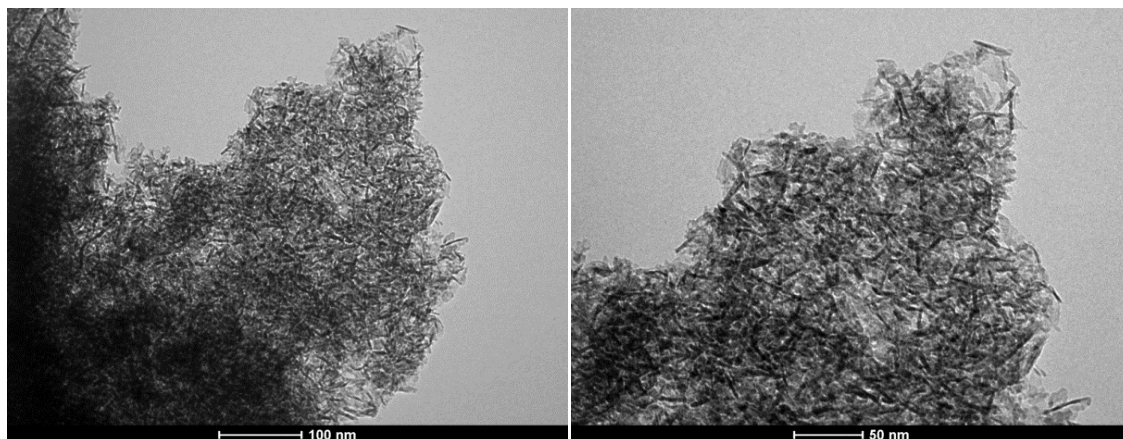


Figura 5.77: Imagens obtidas ao MET da amostra 07aa fase decantada.

O resultado obtido ao MET para a amostra 07Ab é mostrado na Figura 5.78.

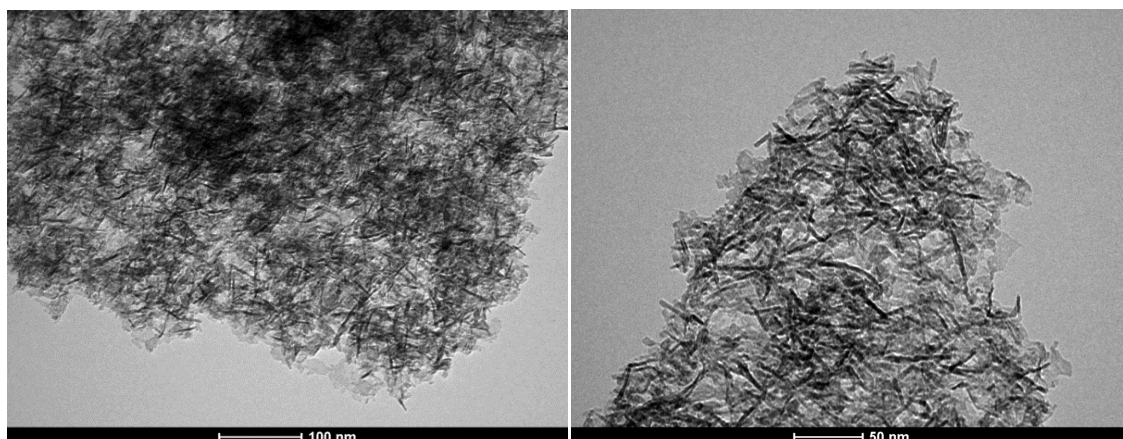


Figura 5.78: Imagens obtidas ao MET da amostra 07ab fase sobrenadante.

Amostra 08-W04.1308.80

O resultado obtido ao MET para a amostra 08 é mostrado na Figura 5.79.

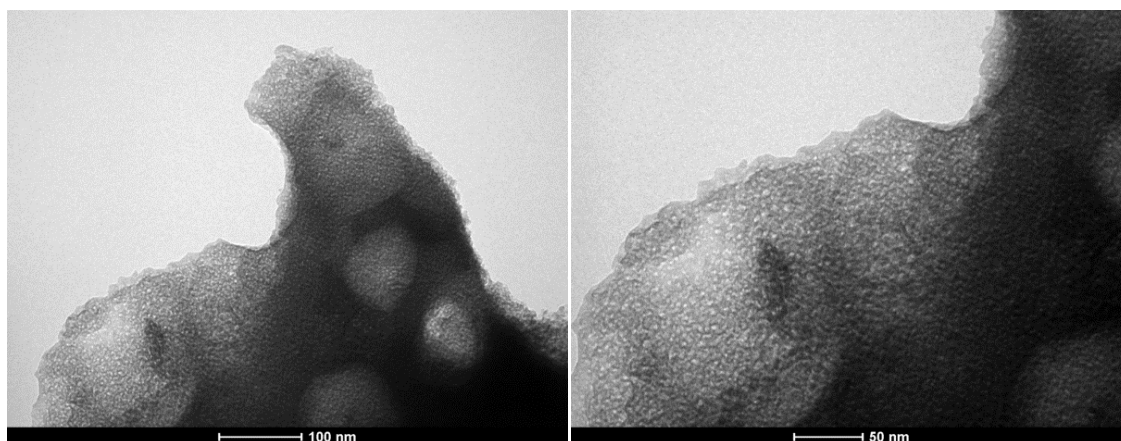


Figura 5.79: Imagens obtidas ao MET da amostra 08.

Amostra 09-W04.1408.80

O resultado obtido ao MET para a amostra 09 é mostrado na Figura 5.80.

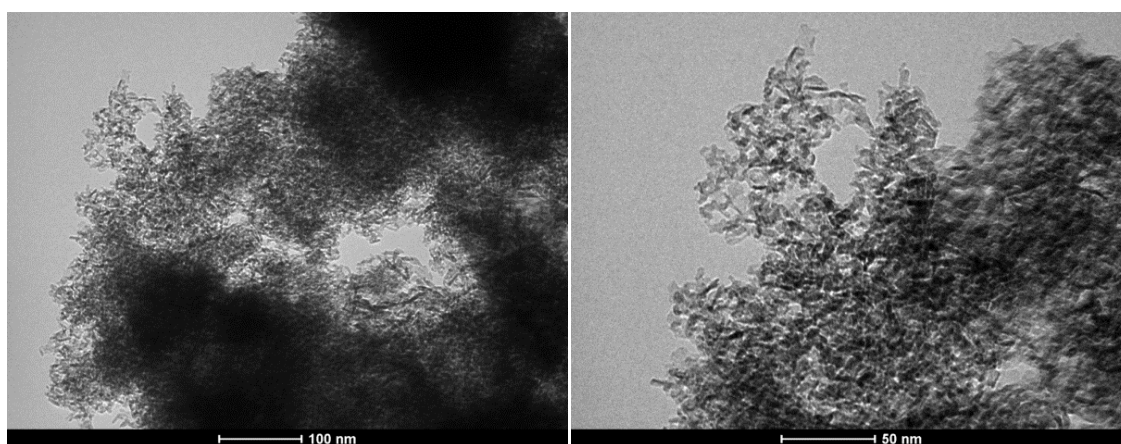


Figura 5.80: Imagens obtidas ao MET da amostra 09.

Amostra 10-W20.1905.80

O resultado obtido ao MET para a amostra 10 é mostrado na Figura 5.81.

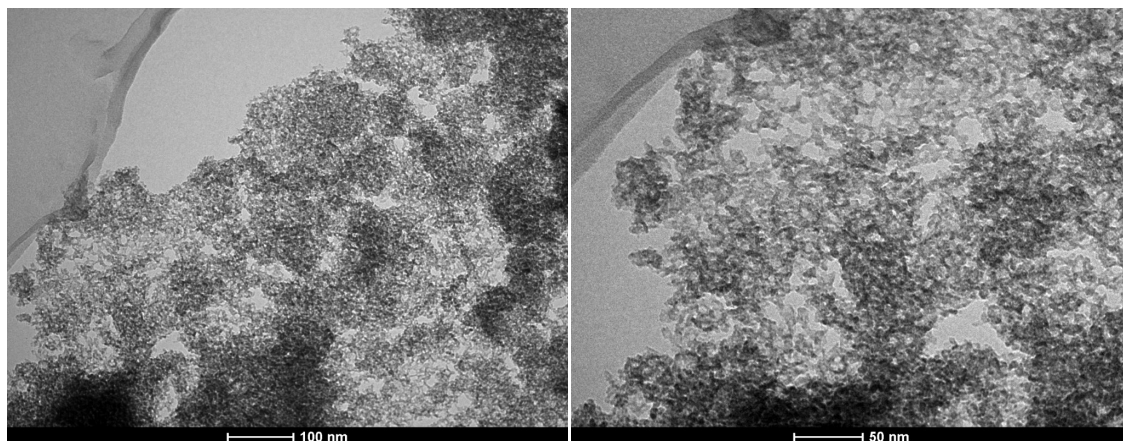


Figura 5.81: Imagens típicas obtidas ao MET da amostra 10Aa, Ab e Ac.

Amostra 11-W50.0109.40

O resultado obtido ao MET para a amostra 11 é mostrado na Figura 5.82.

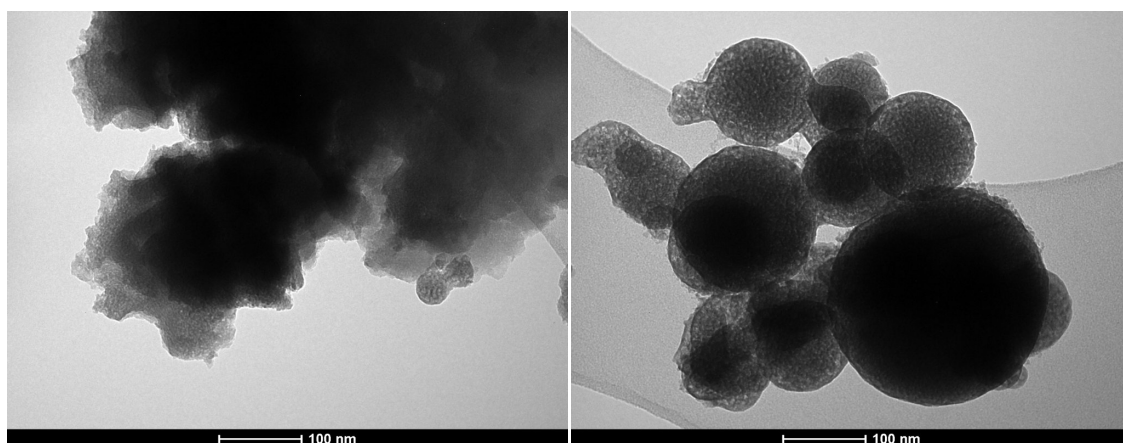


Figura 5.82: Imagens obtidas ao MET da amostra 11.

Amostra 12-W50.0109.80

O resultado obtido ao MET para a amostra 12aa é mostrado na Figura 5.83.

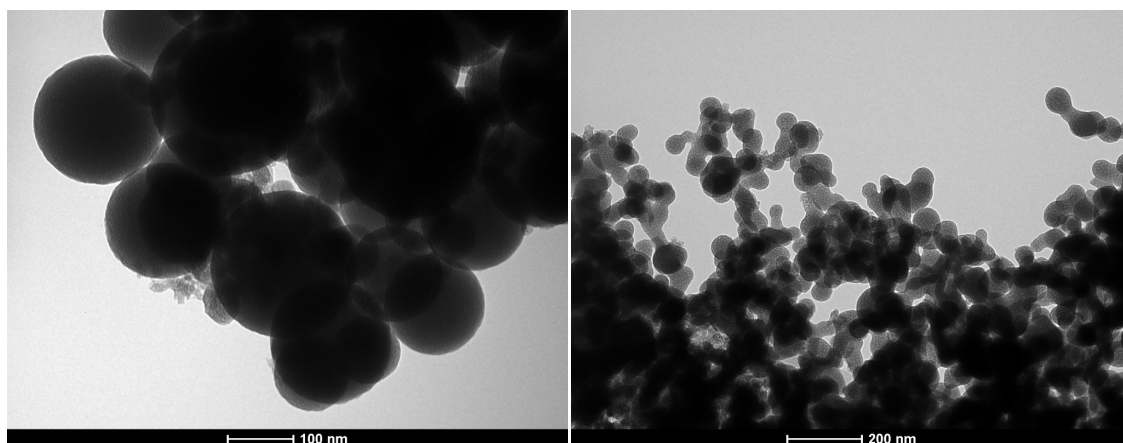


Figura 6.83: Imagens obtidas ao MET da amostra 12Aa sobrenadante

O resultado obtido ao MET para a amostra 12ab é mostrado na Figura 5.84.

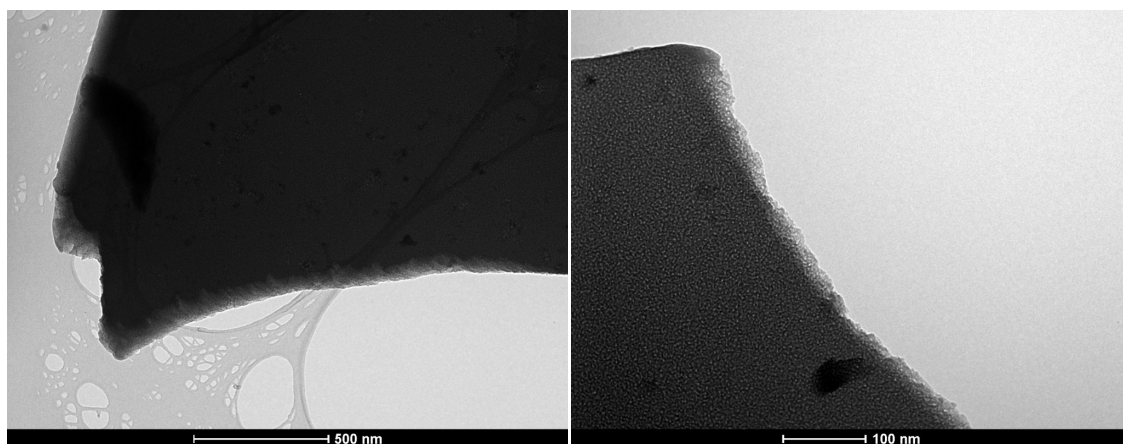


Figura 5.84: Imagens obtidas ao MET da amostra 12Ab.

Amostra 13A-W50.0307.80 e 13B-W50.0307.80.PS

O resultado obtido ao MET para a amostra 13A é mostrado na Figura 5.85.

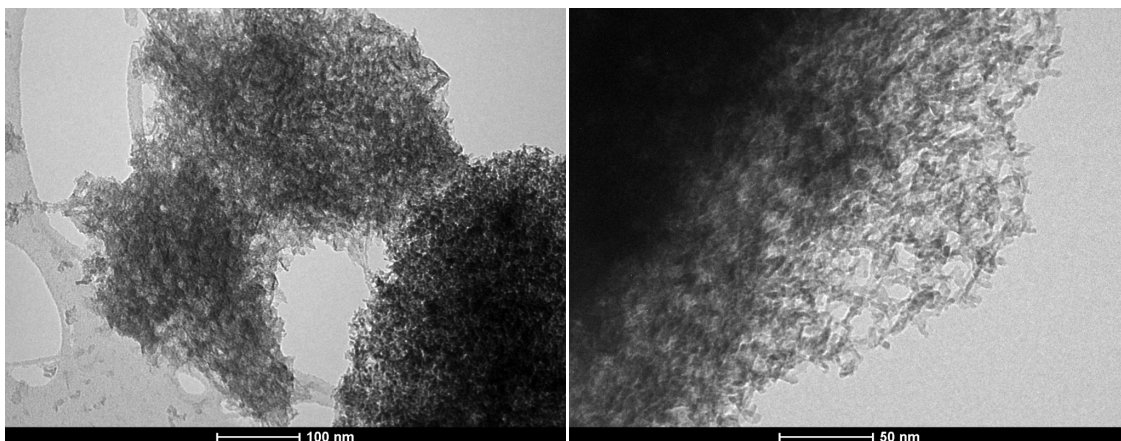


Figura 5.85: Imagens obtidas ao MET da amostra 13A.

O resultado obtido ao MET para a amostra 13B é mostrado na Figura 5.86.

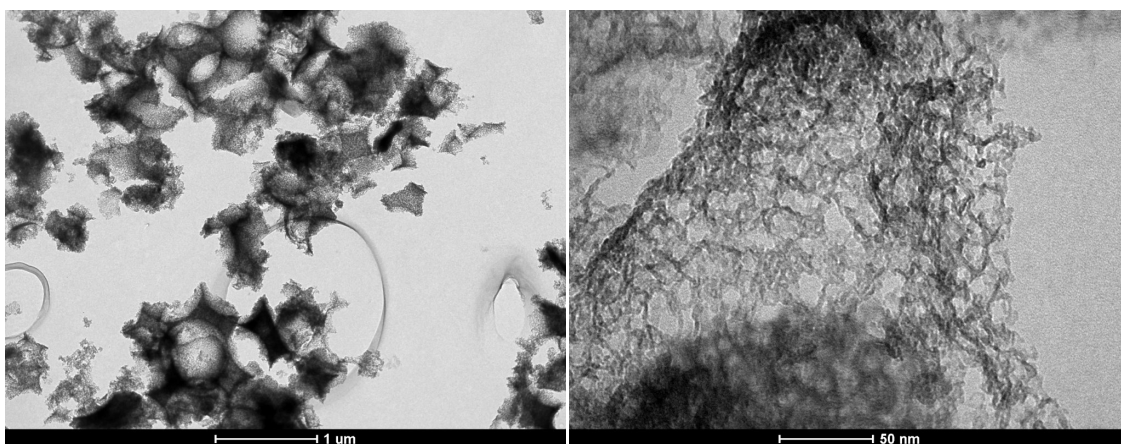


Figura 5.86: Imagens obtidas ao MET da amostra 13B.

Amostra 14-W50.0407.80

O resultado obtido ao MET para a amostra 14 é mostrado na Figura 5.87.

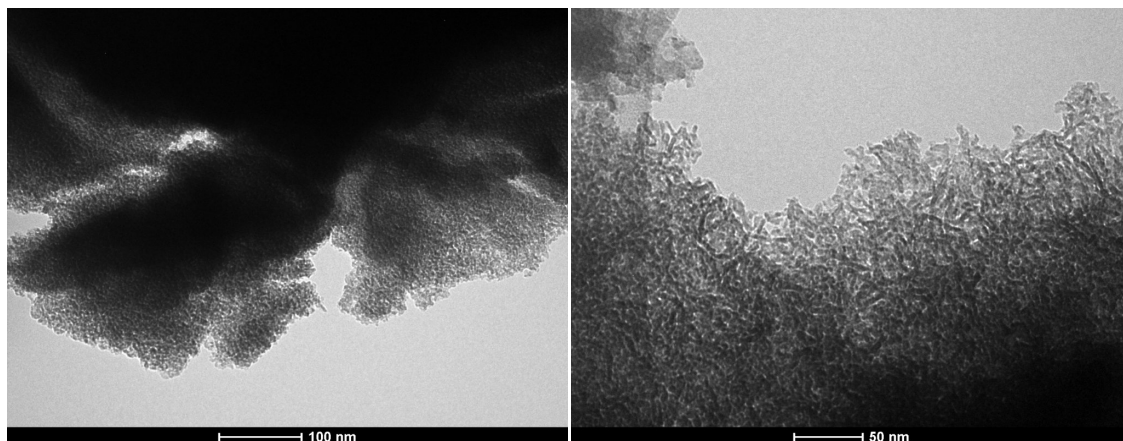


Figura 5.87: Imagens obtidas ao MET da amostra 14.

Amostra 15-W100.0606.80.PS

O resultado obtido ao MET para a amostra 15 é mostrado na Figura 5.88.

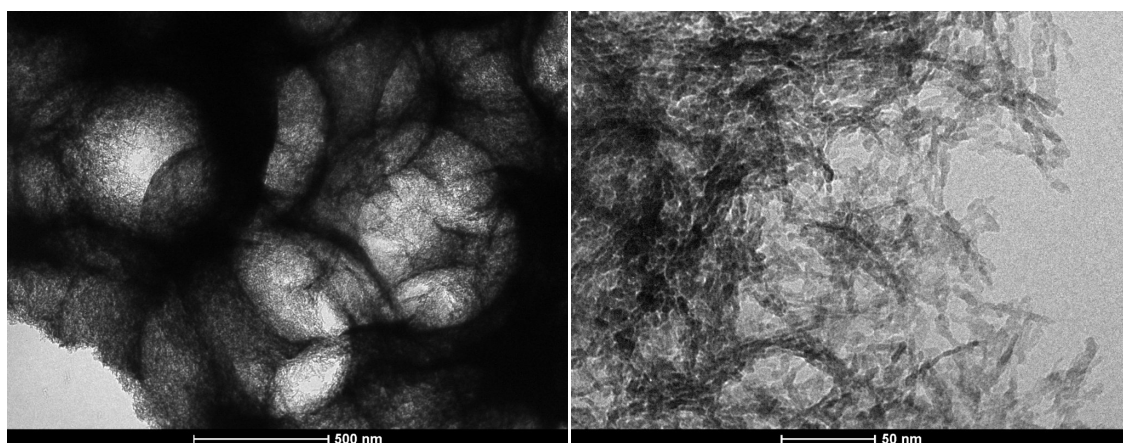


Figura 5.88: Imagens obtidas ao MET da amostra 15.

Amostra 16A-W100.3006.80 e 16B-W100.3006.80PS

O resultado obtido ao MET para a amostra 16A é mostrado na Figura 5.89.

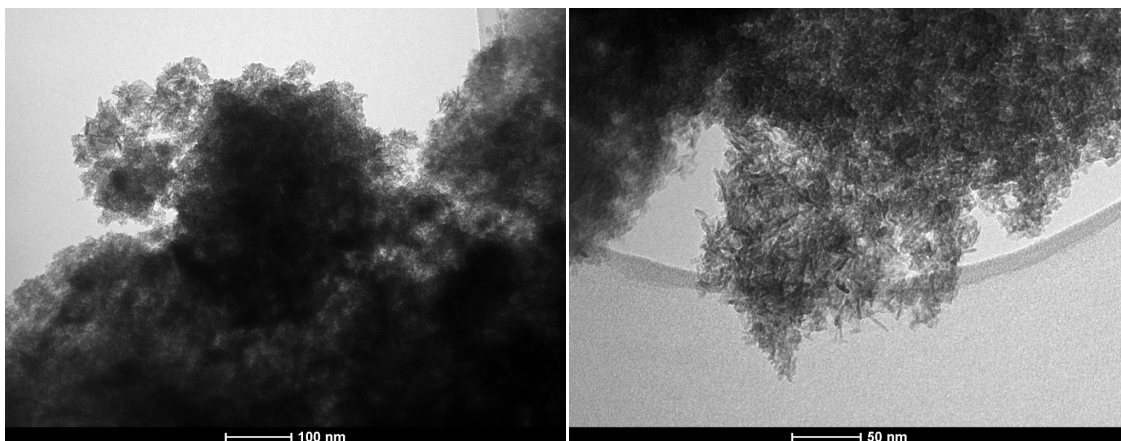


Figura 5.89: Imagens obtidas ao MET da amostra 16A.

O resultado obtido ao MET para a amostra 16B é mostrado na Figura 5.90.

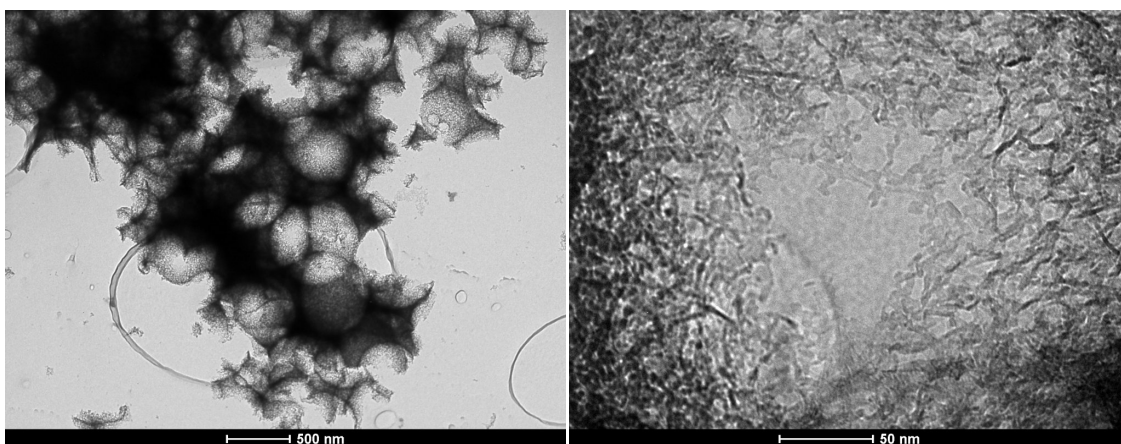


Figura 5.90: Imagens obtidas ao MET da amostra 16B.

As amostras sintetizadas sem adição de água e os reagentes solubilizados em etanol (amostras 01, 02, 03, 04, 05 e 06) apresentaram tendência de formar mesoporos ordenados com simetria SBA-15 hexagonal em suas paredes assim como resultados reportados por encontrados por^[139,140]. As amostras que tiveram também a adição de PS (amostras 01B e 02B) apresentaram além da formação dos mesoporos ordenados apresentaram macroporos dispersos em sua estrutura^[143]. Os mesoporos foram mais ordenados em menores temperaturas de síntese (amostra 03 com síntese realizada à

temperatura ambiente) e associado à taxa de $1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ na calcinação. A calcinação direta (amostra 01 e amostra 05) apresentou uma menor ordenação sugerindo uma desestabilização das mesofases criadas. Por outro lado estas amostras sem adição de água apresentaram baixa área superficial. Sínteses utilizando solventes não aquosos mostram intensa redução na taxa de hidrólise e condensação das espécies metálicas sendo altamente benéficas para a formação de estruturas mesoporosas ordenadas^[109].

As amostras com maior conteúdo de água e adição de P123 (amostras 09, 10, 13, 15 e 16) apresentaram tendência de formação de mesoporos desordenadas com elevada área superficial, acima de $200\text{ m}^2\text{g}^{-1}$. A amostra 14 foi sintetizada sem P123 e não apresentou tais características, mas apresentou mesoporos pequenos, altamente dispersos^[135], entre partículas de morfologia fibrilar^[136]. A incorporação de esferas de PS (amostra 13B contra 13A e 16B contra 16A) aumentou a tendência da formação de mesoporos grandes sem forma e não ordenados.

A amostra sintetizada em meio alcoólico-aquoso (amostra 07) apresentou a formação de partículas fibrilares^[136] e elevada área superficial. Partículas mais densas (amostra 08) foram obtidas em síntese com isopropanol e adição de baixa concentração de P123 após a condensação sugerindo que a associação dos surfactantes com as espécies inorgânicas ocorre simultaneamente com a hidrólise e condensação^[109].

A adição de céria e de zircônia na rede da alumina não apresentou tendências de alterações nos padrões de mesoporos formados^[44].

CAPÍTULO 6: CONCLUSÕES

Uma amostra de catalisador automotivo comercial foi observada ao MEV evidenciando a deposição de washcoat sobre as paredes dos canais internos de cordierita. A estrutura da cordierita em canais paralelos e de perfil quadrado conferiu ao catalisador densidade de célula de 600 cel.in^{-2} e espessura de parede de $0,004 \text{ in.}$ O pó cuidadosamente raspado da superfície das paredes internas dos canais foi analisado por adsorção gasosa apresentando área superficial específica de cerca de $90 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ e tamanho de poro na escala de mesoporos e macroporos com a presença de partículas não uniformes, conforme sugerido pelos tipos de isoterma e histerese observados. Não foram observadas no washcoat fases cristalinas da alumina, como era esperado, nem de outros óxidos, mas apenas as fases da solução sólida de $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$. Pela composição química revelada 36 % do washcoat foi caracterizado como Al_2O_3 , contendo CeO_2 16 % e ZrO_2 35 %.

Aluminas- γ dopadas com céria e zircônia foram obtidas, neste estudo, em única síntese e altamente homogêneas. Estes materiais foram preparados sob condições ácidas ou básicas, usando HNO_3 ou NH_4OH como o catalisador, auxiliados por um DOE simplex-centroide com análise por metodologia de superfície de resposta utilizando o software Minitab.

Géis catalisados por ácido exibiram uma perda de massa expressiva a $170 \text{ }^\circ\text{C}$, o que também foi relacionada com um pico exotérmico acentuada no perfil de DSC. Este evento térmico parece estar relacionado com a remoção de grupos alcóxido residuais.

Fases cúbicas e tetragonais da $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$ foram as principais fases observadas com reflexões adicionais atribuídos aos CeO_2 e ZrO_2 . Observou-se também que a adição de óxido de cério e dióxido de zircônio não afetou a formação de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$. Uma grande parte destas amostras, principalmente aquelas com maior conteúdo de zircônia, mostrou uma alta estabilidade térmica quando em comparação com uma amostra de referência. É um dado importante, uma vez que a estabilidade térmica é uma propriedade fundamental para a utilização de amostras de alumina-céria-zircônia em aplicações TWC.

As áreas superficiais mais altas e menores tamanhos de poros foram observadas para amostras obtidas em condições básicas e com concentrações intermediárias de céria e água. O aumento da temperatura de tratamento térmico de 600 °C para 1000 °C conduziu a uma redução tanto da área superficial e um aumento de tamanho médio de poro. Este comportamento é devido à coalescência dos poros durante a calcinação. Portanto, NH_4OH deve ser preferido para a preparação de aluminas para aplicações TWC quando comparado com HNO_3 .

Os resultados obtidos da síntese das nanoesferas de poliestireno evidenciam certa homogeneidade e dispersão de diâmetro habilitando esta rota para uso como fonte de introdução de poros na escala macroporosa nos materiais a serem obtidos pela técnica sol-gel.

A associação desses templates rígidos com outros tipos de modelos de poros, como os surfactantes, apresentou um meio eficiente de construir estruturas hierárquica, ordenada e interconectada sendo um grande potencial para a produção de materiais cerâmicos avançados.

As amostras sintetizadas em meio etanoico e sem adição de água apresentaram tendência de formar mesoporos ordenados com simetria hexagonal SBA-15. As amostras com maior conteúdo de água de P123 em meio alcoólico ou apenas aquoso apresentaram tendência de formação de mesoporos desordenadas com elevada área superficial e elevada dispersão de aglomerados.

Em todas as sínteses realizadas foram obtidas aluminas- γ dopadas com céria e zircônia. Portanto, foi constatada a possibilidade de se produzir materiais para emprego em catalisadores automotivos pela rota sol-gel com propriedades estruturais potencializadas sendo esta uma rota química e tecnicamente interessante.

CAPÍTULO 7: DESCRIÇÃO DETALHADA DAS CONTRIBUIÇÕES ORIGINAIS PREVISTAS

As contribuições originais deste trabalho que mais se destacam são a adaptação da utilização de metodologia *design of experiments* para misturas com análise por metodologia de superfície de resposta na rota sol-gel de síntese de óxidos mistos de alumínio, cério e zircônio para catalisadores automotivos.

7.1. *Design of experiments*

Para se estudar as variáveis da rota sol-gel simultaneamente fez-se o uso do planejamento de experimento para misturas ternárias onde foram adaptadas as diferentes proporções dos reagentes da síntese dos materiais, como se fossem componentes de uma mistura ternária, utilizando em cada vértice do diagrama uma das três características fundamentais: a razão molar de água; a fração molar entre a céria e zircônia e a razão molar de ácido ou base utilizada como catalisador. A metodologia de superfícies de resposta gerou resultados estatísticos para os parâmetros de saída estabelecidos. A análise desses dados conduziu a tendências de comportamento que são utilizados para a otimização dos resultados.

7.2. Estrutura macroporosa e mesoporosa

Outra contribuição inovadora desta tese é a síntese de estruturas com elevada homogeneidade e alta porosidade à base de alumina, dopada com céria e zircônia, com poros hierárquicos em escala macroporosa e mesoporosa, incluindo mesoporos ordenados utilizando rotas sol-gel combinadas com o uso de *templates*, copolímeros em blocos para formação de mesoporos e nanoesferas de poliestireno para a formação de macroporos. Estas características são úteis para o desenvolvimento de materiais para aplicação em sistemas de catalisadores automotivos com maior capacidade catalítica devido às modificações superficiais geradas.

CAPÍTULO 8: RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS

Os materiais empregados nos sistemas de conversão catalítica dos gases de exaustão veicular são de elevada importância no controle das emissões veiculares. Como os fenômenos de conversão são diretamente ligados à eficiência da catálise heterogênea e o catalisador veicular opera em elevadas temperaturas, a área superficial e a resistência térmica dos seus constituintes são vitais para o correto funcionamento do sistema. Os óxidos obtidos pela técnica sol-gel potencializam essas propriedades através da formação e controle de poros com possibilidade de incorporação de diversos elementos inorgânicos formando óxidos mistos extremamente homogêneos. Os resultados obtidos nas amostras sintetizadas pela rota sol-gel comprovaram essas características. Com esses resultados é possível apontar o sol-gel como um caminho muito favorável à produção industrial de catalisadores automotivos de alta performance.

CAPÍTULO 9: SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Introdução da medida de *light-off* com parâmetro de performance, pois, é um importante objetivo de desenvolvimento de catalisadores e contribui para a redução das emissões globais^[6].

Utilização do template F127 que apresenta caráter mais hidrofóbico que o P123 fato que aumenta a estabilidade das micelas em solventes menos polares, tais como o etanol^[120].

Utilização de metodologia de extração por solvente orgânico das esferas de PS evitando processos de oxidação/redução que ocorrem na calcinação e desestabilizam a estrutura.^[127]

Aplicação da metodologia de DOE nos processos de obtenção de sólidos mesoporos através do uso de templates.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. KASPAR, J.; FORNASIERO, P.; HICKEY, N. Automotive Catalytic Converters: Current Status and some Perspectives. **Catalysis Today**, 77, 2003. 419-449.
2. MIRJI, S. **Device for production of hydrogen from effluents of internal combustion engines**. US Patent n° 7089888 B2, 15 Agosto 2006.
3. ZOTIN, F.; NORONHA, F.; APPEL, L. A Desativação de Catalisadores Automotivos. **Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP) del Consejo Superior de Investigaciones Científicas**. Disponível em: <<http://www.icp.csic.es/cyted/Monografias/Monografias2001/A4-127.pdf>>. Acesso em: 8 Março 2011.
4. GHOURI, Z. et al. Co/CeO₂-decorated carbon nanofibers as effective non-precious electro-catalyst for fuel cells application in alkaline medium. **Ceramic International**, 41, 2015. 2271-2278.
5. RANGEL, M.; CARVALHO, M. Impacto dos Catalisadores Automotivos no Controle da Qualidade do Ar. **Química Nova**, 26, 2003. 265-277.
6. CORNING INCORPORATED. **Desing Guide Corning Incorporated Catalytic Converter Substrate**. 1. ed. New York: Corning Environmental Technologies, v. 2.1, 2001. 106 p.
7. CARA, D.; SOBRAL, L. **Recuperação de Metais Preciosos de Catalisadores Automotivos**. XII Jornada de Iniciação Científica - CETEM. Rio de Janeiro: [s.n.]. 2005.
8. ZOTIN, F. et al. Automotive catalyst deactivation: Case studies. **Catalysis Today**, 107-108, 2005. 157-167. doi:10.1016/j.cattod.2005.07.111.
9. FERNANDES, D. et al. Commercial automotive catalysts: Chemical, structural and catalytic evaluation, before and after aging. **Catalysis Today**, 133-135, 2008. 574-581.
10. SWIATEK, G. et al. Catalytic Exhaust Emission Control of Small Internal Combustion Engines. **SAE Technical Paper 891799**, 1989.
11. MWANGI, J. et al. Emission reductions of nitrogen oxides, particulate matter and polycyclic aromatic hydrocarbons by using microalgae biodiesel, butanol and water in diesel engine. **Aerosol Air Quality Research**, 15, 2015. 901-914.

12. GULATI, S. Physical Durability of Thin Wall Ceramic Substrates. **SAE Technical Paper**, 1998.
13. GULATI, S.; HAMPTON, L.; LAMBERT, D. Thermal Shock Resistance of Advanced Ceramic Catalyst for Closed-Couple Application. **SAE Technical Paper**, 2002.
14. MONTE, R.; KASPAR, J. On the role of oxygen storage in three-way catalysis. **Topics in Catalysis**, 28, 2004. 47-57.
15. WALLNER, E. et al. Nanotechnology Applications in Future Automobiles. **SAE INTERNATIONAL TECHNICAL PAPER 2010-01-1149**, 2010.
16. CESQUINI, R. **Síntese de aluminas utilizando-se o método sol-gel: caracterização e aplicação em reações de epoxidação**. Campinas: Instituto de Química da UNICAMP: [s.n.], 2004. 58 p. (Dissertação, Mestrado em Química Inorgânica).
17. LENZA, R.; COSTA, R.; VASCONCELOS, W. Obtenção e caracterização de membranas assimétricas via sol-gel. **Cerâmica**, 48, 2002. 49-53.
18. BARRERA, A. et al. Pd/Al₂O₃-La₂O₃ catalysts prepared by sol-gel: characterization and catalytic activity in the NO reduction by H₂. **Applied Catalysis B: Environmental**, 34, 2001. 97-111.
19. KHALEEL, A.; AL-MANSOURI, S. Meso-macroporous γ -alumina by template-free sol-gel synthesis: The effect of the solvent and acid catalyst on the microstructure and textural properties. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 369, 2010. 272-280.
20. SOMMER, J.; REITER, G. The Formation of Ordered Polymer Structures at Interfaces: A Few Intriguing Aspects. In: VANCSO, G.; REITER, G. **Ordered Polymeric Nanostructures at Surfaces**. [S.l.]: Springer, 2006. p. 1-36. ISBN 10 3-540-31921-2.
21. SEN, T. et al. Synthesis and Characterization of Hierarchically Ordered Porous Silica Materials. **Chemistry of Materials**, 16, 2004. 2044-2054.
22. LOIOLA, A. et al. Synthesis and characterization of hierarchical porous materials incorporating a cubic mesoporous phase. **Journal of Materials Chemistry**, 18, 2008. 4985-4993.
23. INGLEZAKIS, V.; POULOPOULOS, S. Air and Water Pollution. In: _____ **Adsorption, Ion Exchange and Catalysis: Design of Operations and**

- Environmental Applications. 1ª Edição. ed. Amsterdam: Elsevier, 2006. Cap. 1, p. 614.
24. WORLD HEALTH ORGANIZATION. **WHO Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide: Global update 2005.** World Health Organization. Geneva, p. 22. 2006. (WHO/SDE/PHE/OEH/06.02).
 25. DEEBA, M.; FEELEY, J. Surface Engineering for Chemical Activity. In: COMMITTEE, A. I. H. **ASM Handbook: Surface Engineering.** [S.I.]: [s.n.], 1994. p. 2330-2337.
 26. INGLEZAKIS, V.; POULOPOULOS, S. Adsorption, Ion Exchange, and Catalysis. In: _____ **Adsorption, Ion Exchange and Catalysis: Design of Operations and Environmental Applications.** 1ª Edição. ed. Amsterdam: Elsevier, 2006. Cap. 2, p. 614.
 27. MOULIJN, J. et al. Monolithic Catalysts and Reactors: High Precision with Low Energy Consumption. In: GATES, B.; KNÖZINGER, H. **Advances in Catalysis.** [S.I.]: Academic Press, v. 54, 2011. Cap. 5, p. 339.
 28. MILBURN, D. et al. Applications of Supercritical Drying in Catalyst Preparation. In: MOSER, W. **Advanced Catalysts and Nanostructured Materials: Modern Synthetic Methods.** [S.I.]: Academic Press, 1996. p. 117-142.
 29. KUBSH, J. (Ed.). **Advanced Three-way Catalysts.** Warrendale: Society of Automotive Engineers INC, 2006. ISBN ISBN 0-7680-1704-1.
 30. GOMES, O. et al. **Measurement of Automotive Catalyst Washcoat Through BSE, SEM-CL and Digital Image Analysis.** V ENCONTRO DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE PESQUISA EM MATERIAIS. Rio de Janeiro: [s.n.]. 2006.
 31. GUO, Y. et al. Preparation of $Ce_xZr_{1-x}O_2$ ($x = 0.75, 0.62$) solid solution and its application in Pd-only three-way catalysts. **Catalysis Today**, 126, 2007. 296–302.
 32. OSORIO, G. et al. Effect of ceria–zirconia ratio on the interaction of CO with PdO / $Al_2O_3 - (Ce_x-Zr_{1-x})O_2$ catalysts prepared by sol–gel method. **Applied Catalysis B**, 69, 2007. 219-225.
 33. KIM, D. et al. Synergistic effect of vanadium and zirconium oxides in the Pd-only three-way catalysts synthesized by sol–gel method. **Applied Catalysis A: General**, 207, 2001. 69-77.
 34. XIAO, L. et al. A novel preparation route of three-way catalysts. **Topics in Catalysis**, 16/17, 2001. 107-113.

35. NOH, J. et al. Characteristics of the Pd-only Three-Way Catalysts Prepared by Sol-gel Method. **Catalysis Today**, 53, 1999. 575-582.
36. KIM, D.; WOO, S.; YANG, O.-B. Effect of pH in a soln-gel synthesis on the physicochemical properties of Pd-alumina three-way catalyst. **Applied Catalysis B. Environmental**, 26, 2000. 285-289.
37. PAGLIA, G. **Determination of the structure of γ -alumina using empirical and first principle calculations combined with supporting experiments**. Bentley: Departamento de Física Aplicada e Química Aplicada da Curtin University of Technology (Tese de Doutorado), 2004. 341 p.
38. PASCOAL, C.; PANDOLFELLI, V. Bauxitas refratárias: Composição química, fases e propriedades - Parte I. **Cerâmica**, 46, 2000. 76-82.
39. MACIEL, A. et al. Sol-gel modified method for obtaining α -alumina nanocoated with rare earth. **Cerâmica**, 51, 2004. 52-57.
40. KRITIKAKI, A.; TSETSEKOU, A. Fabrication of porous alumina ceramics from powder mixtures with sol-gel derived nanometer alumina: Effect of mixing method. **Journal of the European Ceramic Society**, 29, 2009. 1603-1611.
41. DING, X. et al. A novel preparation of porous alumina with parallel channels. **Materials Letters**, 51, 2001. 429-433.
42. BOUMAZA, A. et al. Transition alumina phases induced by heat treatment of boehmite: An X-ray diffraction and infrared spectroscopy study. **Journal of Solid State Chemistry**, 182, 2009. 1171-1176.
43. O'DELL, L. et al. A ^{27}Al MAS NMR study of a sol-gel produced alumina: Identification NMR parameters of the γ - Al_2O_3 transition alumina phase. **Solid State Nuclear Magnetic Resonance**, 31, 2007. 167-173.
44. SUN, Q. et al. Studies on the improved thermal stability for doped ordered mesoporous γ -alumina. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 15, 2013. 5670-5676.
45. KURETI, S.; WEISWEILER, W. A novel sol-gel method for the synthesis of γ -aluminium oxide: development of the sol-gel transformation and characterization of the xerogel. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 303, 2002. 253-261.
46. KURETI, S.; WEISWEILER, W. A new route for the synthesis of high surface area γ -aluminium oxide xerogel. **Applied Catalysis A: General**, 225, 2002. 251-259.
47. DRESSLER, M. et al. Aluminum speciation and thermal evolution of aluminas

- resulting from modified Yoldas sols. **Journal of Solid State Chemistry**, 180, 2007. 2409–2419.
48. BRINKER, C.; SCHERER, G. **Sol-Gel Science: The physics and chemistry of sol-gel processing**. 1^a Edição. ed. San Diego: Academic Press, 1990. 908 p.
 49. MEKASUWANDUMRONG, O. et al. Preparation and phase transformation behavior of α -alumina via solvothermal synthesis. **Materials Chemistry and Physics**, 100, 2006. 445-450.
 50. LIOTA, L. et al. Ceria-Zirconia Nanostructured Materials for Catalytic Applications: Textural Characteristics and Redox Properties. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, 28, 2003. 119-132.
 51. CHOUDHURY, B.; CHOUDHURY, A. Ce³⁺ and oxygen vacancy mediated tuning of structural and optical properties of CeO₂ nanoparticles. **Materials Chemistry and Physics**, 131, 2012. 666-671.
 52. ALIFANTI, M. et al. Characterization of CeO₂-ZrO₂ Mixed Oxides. Comparison of the Citrate and Sol-Gel Preparation Methods. **Chemistry of Materials**, 15, 2003. 395-403.
 53. DONG, F. et al. Dynamic oxygen mobility and a new insight into the role of Zr atoms in three-way catalysts of Pt/CeO₂-ZrO₂. **Catalysis Today**, 93, 2004. 827–832.
 54. CUIF, J. et al. High Temperature Stability of Ceria-Zirconia Supported Pd Model Catalysts. **SAE Technical Paper**, 1998.
 55. SHARMA, S. et al. Hydrocarbon oxidation and three-way catalytic activity on a single step directly coated cordierite monolith: High catalytic activity of Ce_{0.98}Pd_{0.02}O_{2-s}. **Applied Catalysis A: General**, 337, 2008. 130-137.
 56. JIAXIU, G. et al. Influence of CeO_{0.35}ZrO_{0.55}Y_{0.10} Solid Solution on Performance of Pt-Rh Three-Way Catalysts. **JOURNAL OF RARE EARTHS**, 25, 2007. 179-183.
 57. OSORIO, G. et al. PdO/Al₂O₃-(Ce_{1-x}Zr_x)O₂ catalysts: effect of the sol-gel support composition. **Catalysis Letters**, 110, 2006. 53-60.
 58. NAKATANI, T.; OKAMOTO, H.; OTA, R. Preparation of CeO₂-ZrO₂ Mixed Oxide Powders by the Coprecipitation Method for the Purification Catalysts of Automotive Emission. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, 26, 2003. 859–863.

59. REDDY, B. et al. Thermal Stability and Dispersion Behavior of Nanostructured $Ce_xZr_{1-x}O_2$ Mixed Oxides over Anatase-TiO₂: A Combined Study of CO Oxidation and Characterization by XRD, XPS, TPR, HREM, and UV-Vis DRS. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 48, 2009. 453-462.
60. MONTE, R. et al. Pd/Ce_{0.6}Zr_{0.4}/Al₂O₃ as advanced materials for three-way catalysts. Part 1. Catalyst characterisation, thermal stability and catalytic activity in the reduction of NO by CO. **Applied Catalysis B: Environmental**, 24, 2000. 157-167.
61. DEGANELLO, F.; MARTORAMA, A. Phase Analysis and Oxygen Storage Capacity of Ceria-Lanthana-Based TWC Promoters Prepared by Sol+Gel Routes. **Journal of Solid State Chemistry**, 163, 2002. 527-533.
62. NUNAN, J.; WILLIAMSON, W.; ROBOTTA, H. Advanced TWC Technologies Using CeO₂/ZrO₂ Solid Solutions. **SAE Technical Paper**, 1996. 960798.
63. BALL, D. et al. FlexMetal Catalyst Technologies. **SAE Technical Paper**, 2005.
64. CHEN, M.; ZHANG, P.; ZHENG, X. A new preparation method for nano-sized Ce–Zr–Ba mixed oxide with high surface area. **Catalysis Today**, 95, 2004. 671-674.
65. BEDRANE, S.; DESCORME, C.; DUPREZ, D. Investigation of the oxygen storage process on ceria and ceria–zirconia-supported catalysts. **Catalysis Today**, 75, 2002. 401-405.
66. ZHAO, M. et al. Influence of Pd Morphology and Support Surface Area on Redox Ability of Pd/Ce_{0.67}Zr_{0.33}O₂ under CO-He Pulse and Transient CO-O₂ Measurements. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 46, 2007. 7883-7890.
67. MASUI, T. et al. Preparation of ceria–zirconia sub-catalysts for automotive exhaust cleaning. **Journal of Alloys and Compounds**, 303, 2000. 49-55.
68. FERREIRA, A. et al. Effect of the CeO₂ content on the surface and structural properties of CeO₂–Al₂O₃ mixed oxides prepared by sol–gel method. **Applied Catalysis A: General**, 388, 2010.
69. AGRAFIOTIS, C. et al. Evaluation of sol-gel methods for the synthesis of doped-ceria environmental catalysis systems. Part I: preparation of coatings. **Journal of the European Ceramic Society**, 22, 2002. 15-25.
70. AGRAFIOTIS, C. et al. Evaluation of sol-gel methods for the synthesis of doped-ceria environmental catalysis systems Part II. Catalytic activity and resistance to

- thermal aging. **Applied Catalysis B: Environmental**, 34, 2001. 149-159.
71. WANG, Q. et al. Effect of synthesis method on the properties of ceria–zirconia modified alumina and the catalytic performance of its supported Pd-only three-way catalyst. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 344, 2011. 132-137.
 72. TROVARELLI, A. et al. Some recent developments in the characterization of ceria-based catalysts. **Journal of Alloys and Compounds**, 323, 2001. 584-591.
 73. KIM, J.; MYEONG, W.; IHM, S. Characteristics of CeO₂–ZrO₂ mixed oxide prepared by continuous hydrothermal synthesis in supercritical water as support of Rh catalyst for catalytic reduction of NO by CO. **Journal of Catalysis**, 263, 2009. 123-133.
 74. JIANG, H. et al. Controllable synthesis of Ce_{1-x}Zr_xO₂ hollow nanospheres via supercritical anti-solvent precipitation. **Materials Characterization**, 63, 2012. 98-104.
 75. ZHAO, B. et al. Effect of synthesis condition on properties of Ce_{0.67}Zr_{0.33}O₂ mixed oxides and its application in Pd-only three-way catalysts. **Journal of Alloys and Compounds**, 508, 2010. 500-506.
 76. SO, H. et al. Improvement of three-way catalytic performance by optimizing ceria and promoters in Pd-only catalyst prepared by sol-gel method. **Studies in Surface Science and Catalysis**, 130, 2000.
 77. WANG, Q. et al. Investigation on properties of a novel ceria–zirconia–praseodymia solid solution and its application in Pd-only three-way catalyst for gasoline engine emission control. **Fuel**, 90, 2011.
 78. LI, G. et al. Promoting effect of synthesis method on the property of nickel oxide doped CeO₂-ZrO₂ and the catalytic behaviour of Pd-only three-way catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, 105, 2011. 151-162.
 79. WANG, J. et al. Steam effects over Pd/Ce_{0.67}Zr_{0.33}O₂ three-way catalyst. **Journal of Rare Earths**, 29, 2011. 217-224.
 80. LIOTA, L. et al. Structural and Morphological Investigation of Ce_{0.6}Zr_{0.4}O₂ Oxides Synthesized by Sol-Gel Method: Influence of Calcination and Redox Treatments. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, 26, 2003. 235-240.
 81. KOBAYASHI, T.; YAMADA, T.; KAYANO, K. Effect of basic metal additives on NO_x reduction property Pd-based three-way catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, 30, 2001. 287-292.

82. HIRATSUKA, R.; SAUTILLI, C.; PULCINELLI, S. O Processo Sol-Gel: Uma Visão Físico-Química. **Química Nova**, 18, 1995. 171-180.
83. PARTLOW, D.; YOLDAS, B. Colloidal versus polymer gels and monolithic transformation in glass-forming systems. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 46, 1981. 153-161.
84. HENCH, L.; VASCONCELOS, W. Gel-Silica Science. **Annual Review of Materials Science**, v. 20, p. 269-298, 1990. doi: 10.1146/annurev.ms.20.080190.001413.
85. CALDEIRA, L. **Membranas inorgânicas de titânia nanoestruturada obtidas via sol-gel para separação gasosa**. Belo Horizonte, MG: UFMG, 2011. Tese de Doutorado.
86. SOBRINHO, R. **Síntese de aluminas sol-gel: Correlação das propriedades estruturais, morfológicas e químicas da alumina com a reatividade na epoxidação catalítica de olefinas**. Campinas: Instituto de Química da UNICAMP: [s.n.], 2006. 143 p. (Tese, Doutorado em Química Inorgânica).
87. BRINKER, J.; HURD, A. Fundamentals of sol-gel dip-coating. **J. Phys. III**, 1994. 1231-1242.
88. LIVAGE, J.; HENRY, M.; SANCHEZ, C. SOL-GEL CHEMISTRY OF TRANSITION METAL OXIDES. **Progress in Solid State Chemistry**, 18, 1988. 259-341.
89. YOLDAS, B. Technological Significance of Sol-Gel Process and Process-Induced Variations in Sol-Gel Materials and Coatings. **Journal of Sol-Gel Science & Technology**, 1, 1993. 65-77.
90. ARIOLDI, C.; FARIAS, R. Alcóxidos como precursores na síntese de novos materiais através do processo sol-gel. **Química Nova**, 27, 2004. 84-88.
91. SOLOMONS, T. **Química Orgânica**. 6ª Edição. ed. [S.I.]: John Wiley & Sons Inc., v. 1, 1996. 777 p.
92. VASCONCELOS, D. et al. Structural characterization and corrosion behavior of stainless steel coated with sol-gel titania. **Journal of Materials Engineering and Performance**, 2011. DOI: 10.1007/s11665-011-9919-y.
93. VASCONCELOS, D. et al. Infrared spectroscopy of titania sol-gel coatings on 316L stainless steel. **Materials Sciences and Applications**, 2, 2011. 1375-1382.
94. VASCONCELOS, D. Compósitos de Aços Silício de Grão Não Orientado e Aços inoxidáveis com Filmes de Magnésia, Alumina, Silica e Titânia Preparados via

Sol-Gel, Belo Horizonte: UFMG, 2003.

95. VASCONCELOS, D. et al. Corrosion resistance of stainless steel coated with sol-gel silica. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 273, 2000. 135-139.
96. CALDEIRA, L. et al. Processing and characterization of sol-gel titania membranes. **Ceramics International**, 2011. doi:10.1016/j.ceramint.2011.12.031.
97. LENZA, R.; VASCONCELOS, W. Síntese de membranas cerâmicas via método sol-gel utilizando TEOS e n,n-dimetilformamida. **Química Nova**, 25, 2002. 893-896.
98. SANTOS, A.; VASCONCELOS, W. Obtention of Nanostructured Silica Glass by Sol-Gel Process with Incorporation of Lead Compounds. **Materials Research**, 2, 1999. 201-204.
99. COSTA, V.; VASCONCELOS, W.; BRAY, K. Optical characterization of sol-gel glasses derived from Eu³⁺ complex-forming precursors. **Química Nova**, 21, 1998. 374-377.
100. LENZA, R.; VASCONCELOS, W. Preparation of Silica by Sol-Gel Method Using Formamide. **Materials Research**, 4, 2001. 189-194.
101. SILVA, L. et al. Processing, structural characterization and performance of alumina supports used in ceramic membranes. **Ceramics International**, 38, 2012. 1943–1949. doi:10.1016/j.ceramint.2011.10.025.
102. VASCONCELOS, W. Connectivity In Sol-Gel Silica Glasses. **Química Nova**, 21, 1998. 514-516.
103. YOLDAS, B. Alumina gels that form porous transparent Al₂O₃. **Journal of Materials Science**, 10, 1975. 1856-1860.
104. KOBAYASHI, Y.; ISHIZAKA, T.; KUROKAWA, Y. Preparation of alumina films by the sol-gel method. **Journal of Materials science**, 40, 2005. 263– 283.
105. AKIA, M. et al. Optimizing the sol-gel parameters on the synthesis of mesostructure, 122, 2009. 72-78.
106. LIDE, D. **Handbook of Chemistry and Physics**. 74. ed. [S.I.]: CRC Press Inc, 1994.
107. LLOBET, S. et al. Tailored synthesis of organised mesoporous aluminas prepared by non-ionic surfactant templating using a Box-Wilson CCF design. **Microporous and Mesoporous Materials**, 179, 2013. 69-77. DOI:10.1016/j.micromeso.2013.05.012.

108. DUMONT, M. **Síntese e caracterização de alumina- γ nanoestruturada dopada com céria e zircônia, obtida por rota sol-gel, para uso em washcoat de catalisadores automotivos**. Belo Horizonte, MG: UFMG, 2012. Dissertação de mestrado.
109. GU, D.; SCHUTH, F. Synthesis of non-siliceous mesoporous oxides. **Chemical Society Reviews**, 43, 2014. 313-344.
110. VINU, A. Mesoporous Non-Siliceous Materials and Their Functions. In: ERNST, S. **Advances in Nanoporous Materials**. London: Elsevier, v. 1, 2009.
111. HOFFMANN, F. et al. Silica-Based Mesoporous Organic–Inorganic Hybrid Materials. **Angewandte Chemie International Edition**, 45, 2006. 3216–3251. DOI: 10.1002/anie.200503075.
112. TOKUDOME, Y. et al. Structural characterization of hierarchically porous alumina aerogel and xerogel monoliths. **Journal of Colloid and Interface Science**, 338, 2009. 506-513.
113. TAKODUME, Y. et al. Synthesis of Monolithic Al₂O₃ with Well-Defined Macropores and Mesostructured Skeletons via the Sol-Gel Process Accompanied by Phase Separation. **Chemistry of Materials**, 19, 2007. 3393-3398.
114. YANAGISAWA, T. et al. The Preparation of Alkytrimethylammonium-Kanemite Complexes and Their Conversion to Microporous Materials. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, 63, 1990. 988-992.
115. VINU, A.; MORI, T.; ARIGA, K. New families of mesoporous materials. **Science and Technology of Advanced Materials**, 7, 2006. 753-771. doi:10.1016/j.stam.2006.10.007.
116. LAI, S.-M.; LAI, H.-Y.; CHOU, M.-Y. A facile approach for the tunable wormlike or ordered pore morphology of mesoporous silica: Effect of catalyst types and polyethylene glycol. **Microporous and Mesoporous Materials**, 196, 2014. 31-40. DOI: 10.1016/j.micromeso.2014.04.043.
117. VARTULI, J. et al. Designed Synthesis of Mesoporous Molecular Sieve Systems Using Surfactant-Directing Agents. In: MOSER, W. **Advanced Catalysts and Nanostructured Materials: Modern Synthetic Methods**. [S.l.]: Academic Press, 1996. p. 1-19.
118. VAUDRY, F.; KHODABANDEH, S.; DAVIS, M. Synthesis of Pure Alumina Mesoporous Materials. **Chemistry Materials**, 8, 1996. 1451-1464.

119. RIESS, G. Micellization of block copolymers. **Progress in Polymer Science**, 28, 2003. 1107–1170. doi:10.1016/S0079-6700(03)00015-7.
120. MAHONEY, L.; KOODALI, R. Versatility of Evaporation-Induced Self-Assembly (EISA) Method for Preparation of Mesoporous TiO₂ for Energy and Environmental Applications. **Materials**, 7, 2014. 2697-2746. doi:10.3390/ma7042697.
121. ADHIKARI, R.; MICHLER, G. Nanostructures of Two-Component Amorphous Block Copolymers: Effect of Chain Architecture. In: MICHER, G.; BALTÁ-CALLEJA, F. **Mechanical Properties of Polymers Based on Nanostructure and Morphology**. [S.I.]: Taylor & Francis, 2005. Cap. 3. ISBN 1-57444-771-8.
122. YANG, H. et al. Free-standing and oriented mesoporous silica films grown at the air–water interface. **Nature**, 381, 1996. 589-592. doi:10.1038/381589a0.
123. LU, Y. et al. Aerosol-assisted self-assembly of mesostructured spherical nanoparticles. **Nature**, 398, 1999. 223-226. doi:10.1038/18410.
124. BRINKER, J. et al. Evaporation-Induced Self-Assembly: Nanostructures Made Easy. **Advanced Materials**, 11, 1999. 579-585. doi:10.1002/(SICI)1521-4095(199905)11:73.0.CO;2-R.
125. ALLBRECHT, K.; MOURRAN, A.; MOELLER, M. Surface Micelles and Surface-Induced Nanopatterns Formed by Block Copolymers. In: VANCSO, G.; REITER, G. **Ordered Polymeric Nanostructures at Surfaces**. [S.I.]: Springer, 2006. p. 57-70. ISBN 10 3-540-31921-2 DOI 10.1007/11605294. Advances Polymer Science V200 2006.
126. HADJICHRISTIDIS, N.; PISPAS, S. Designed Block Copolymers for Ordered Polymeric Nanostructures. In: VANCSO, G.; REITER, G. **Ordered Polymeric Nanostructures at Surfaces**. [S.I.]: Springer, 2006. p. 37-55. ISBN 10 3-540-31921-2.
127. SCHUTH, F. Non-siliceous Mesostructured and Mesoporous Materials. **Chemistry of Materials**, 13, 2001. 3184-3195.
128. CHAGAS, J. **Síntese e Caracterização de Materiais Híbridos Orgânico-Inorgânicos Mesoporosos à Base de Sílica**. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais: [s.n.], 2013. 133 p. Tese de Doutorado.
129. RESENDE, S. et al. Simple sol–gel process to obtain silica-coated anatase particles with enhanced TiO₂-SiO₂ interfacial area. **Journal of Colloid and Interface Science**, 433, 2014. 211-217. doi:10.1016/j.jcis.2014.06.033.

130. RAY, J. et al. Mesoporous alumina (I): Comparison of synthesis schemes using anionic, cationic, and non-ionic surfactants. **Microporous and Mesoporous Materials**, 100, 2007. 183–190.
131. CEJKA, J. Organized mesoporous alumina: synthesis, structure and potential in catalysis. **Applied Catalysis A: General**, 254, 2003. 327–338.
132. BAGSHAW, S.; PINNAVAIA, T. Mesoporous Alumina Molecular Sieves. **Angewandte Chemie International Edition in English**, 35, 1996. 1102-1105. doi: 10.1002/anie.199611021.
133. LIU, Q. et al. Ordered Crystalline Alumina Molecular Sieves Synthesized via a Nanocasting Route. **Chemistry of materials**, 18, 2006. 5153-5155.
134. SHAN, Z. et al. Al-TUD-1, stable mesoporous aluminas with high surface areas. **Applied Catalysis A: General**, 254, 2003. 339–343.
135. CAI, W.; YU, J.; JARONIEC, M. Effect of nonionic structure-directing agents on adsorption and structural properties of mesoporous alumina. **Journal of Materials Chemistry**, 21, 2011. 9066-9072. DOI: 10.1039/c1jm10642b.
136. BLETA, R. et al. Coassembly of Block Copolymer and Randomly Methylated β -Cyclodextrin: From Swollen Micelles to Mesoporous Alumina with Tunable Pore Size. **Macromolecules**, 46, 2013. 5672-5683. DOI: 10.1021/ma4008303.
137. SUN, Q. et al. Synthesis of ordered mesoporous γ -alumina influenced by the interfacial protector. **Materials Letters**, 84, 2012. 44-47. DOI: 10.1016/j.matlet.2012.06.035.
138. XU, B. et al. Synthesis and characterization of mesoporous γ -alumina templated by saccharide molecules. **Catalysis Today**, 147, 2009. S46–S50.
139. YUAN, Q. et al. Facile Synthesis for Ordered Mesoporous γ -Aluminas with High Thermal Stability. **Journal of the American Chemical Society**, 130, 2008. 3465-3472.
140. MORRIS, S.; FULVIO, P.; JARONIEC, M. Ordered Mesoporous Alumina-Supported Metal Oxides. **Journal of the American Chemical Society**, 130, 2008. 15210–15216.
141. NIESZ, K.; YANG, P.; SOMORJAI, A. Sol-gel synthesis of ordered mesoporous alumina. **Chemical Communications**, 15, 2005. 1986-1987. DOI: 10.1039/B419249D.

142. YUAN, X. et al. Facile synthesis of ordered mesoporous γ -alumina monoliths via polymerization-based gel-casting. **Microporous and Mesoporous Materials**, 138, 2011. 40-44. doi:10.1016/j.micromeso.2010.09.033.
143. BIAN, S. et al. γ -Alumina with hierarchically ordered mesopore/macropore from dual templates. **Microporous and Mesoporous Materials**, 131, 2010. 289–293.
144. DACQUIN, J.-P. et al. An Efficient Route to Highly Organized, Tunable Macroporous-Mesoporous Alumina. **Journal of the American Chemical Society**, 131, 2009. 12896-12897. DOI:10.1021/ja9056486.
145. LI, L. et al. Hierarchical γ -Al₂O₃ monoliths with highly ordered 2D hexagonal mesopores in macroporous walls. **Chemical Communications**, 2009. 6174-6176. DOI: 10.1039/b912495k.
146. LI, Y. et al. A high surface area nanocrystalline alumina with tailoring texture by mixed template. **Materials Letters**, 153, 2015. 165-167. DOI:10.1016/j.matlet.2015.04.018.
147. BUTTON, S. **Metodologia para Planejamento Experimental e Análise de Resultados**. Campinas SP: Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, 2012. 88 p. Notas de Aulas.
148. KETELAERE, B.; GOSS, P.; BRIJS, K. Prespecified factor level combinations in the optimal design of mixture-process variable experiments. **Food Quality and Preference**, 22, 2011. 661-670.
149. MONTGOMERY, D.; RUNGER, G. Planejamento de Experimentos com Vários Fatores. In: _____ **Estatística Aplicada e Probabilidade para Engenheiros**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2013. Cap. 14, p. 521. ISBN: 978-85-216-1902-4.
150. ERIKSSON, L.; JOHANSSON, E.; WIKSTRÖM, C. Mixture design—design generation, PLS analysis, and model usage. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, 43, 1998. 1-24. DOI:10.1016/S0169-7439(98)00126-9.
151. MUTEKI, K.; MACGREGOR, J.; UEDA, T. Mixture designs and models for the simultaneous selection of ingredients and their ratios. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, 86, 2007. 17-25.
152. GALLANT, F. et al. Ingredient and processing effects on the burning rates of composite rocket propellants utilizing a reduced-run mixture–process experiment design. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, 90, 2008. 49-63.
153. TEOFILO, R.; FERREIRA, M. QUIMIOMETRIA II: PLANILHAS ELETRÔNICAS

- PARA CÁLCULOS DE PLANEJAMENTOS EXPERIMENTAIS, UM TUTORIAL. **Química Nova**, 29, 2006. 338-350.
154. HANDA, C. et al. Multi-response optimisation of the extraction solvent system for phenolics and antioxidant activities from fermented soy flour using a simplex-centroid design. **Food Chemistry**, 197, 2016. 175-184. doi:10.1016/j.foodchem.2015.10.124.
155. PAPAVALIOU, A. et al. Development of a Ce–Zr–La modified Pt/ g-Al₂O₃ TWCs' washcoat: Effect of synthesis procedure on catalytic behaviour and thermal durability. **Applied Catalysis B: Environmental**, 90, 2009. 162-174. doi:10.1016/j.apcatb.2009.03.006.
156. SHI, Y.-T. et al. The size-controllable synthesis of nanometer-sized mesoporous silica in extremely dilute surfactant solution. **Materials Chemistry and Physics**, 120, 2010. 193-198. doi:10.1016/j.matchemphys.2009.10.045.
157. HAN, D. et al. Hierarchically ordered meso/macroporous-alumina for enhanced hydrodesulfurization performance. **Microporous and Mesoporous Materials**, 158, 2012. 1-6. doi:10.1016/j.micromeso.2012.03.022.
158. HAZARIKA, M.; ARUNBABU, D.; JANA, T. Formation of core (polystyrene)–shell (polybenzimidazole) nanoparticles using sulfonated polystyrene as template. **Journal of Colloid and Interface Science**, 351, 2010. 374-383.
159. FUJITA, S. et al. Preparation of hierarchical porous silica and its optical property. **Microporous and Mesoporous Materials**, 96, 2006. 205-209.
160. HUANG, F. et al. Synthesis of highly dispersed ceria–zirconia supported on ordered mesoporous alumina. **Chemical Communications**, 47, 2011. 5247–5249. DOI:10.1039/c0cc05670g.
161. ROQUE-MALHERBE, R. General Introduction to Adsorption in Solids. In: _____ **Adsorption and Diffusion in Nanoporous Materials**. [S.l.]: CRC Press, 2007. Cap. 2, p. 39-55.
162. ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. **Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications**. Marseille: Academic Press, 1999.
163. YATES, D. Physical and Magnetic Properties. In: BRUNDLE, C.; EVANS, C.; WILSON, S. **Encyclopedia of Materials Characterization: Surfaces, Interfaces, Thin Films**. Londres: Butxetworch-Heinemann, 1992.

164. SHAW, D. The solid-gas interface. In: SHAW, D. **Introduction to Colloid and Surface Chemistry**. 4th. ed. London: Butterworth-Heinemann, 1992.
165. SING, K. et al. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Provisional). **Pure and Applied Chemistry**, 57, 1985. 603-619. INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY Technical Reports and Recommendations.
166. INTRODUCTION and Summaries. In: BRUNDLE, C.; EVANS, C.; WILSON, S. **Encyclopedia of Materials Characterization. Surfaces, Interfaces, Thin Films**. [S.l.]: Butterworth-Heinemann, 1992. Cap. 1, p. Greenwich.
167. REIS, M. **Desenvolvimento e caracterização de nanocompósitos produzidos a partir de miniemulsão acrílica aquosa contendo nanopartículas de prata**. Belo Horizonte, MG: UFMG, 2011. Dissertação de Mestrado.
168. ZHOU, W. et al. Fundamentals of Scanning Electron Microscopy. In: ZHOU, W.; WANG, Z. **Scanning Microscopy for Nanotechnology: Techniques and Applications**. New York: Springer, 2006. Cap. 1.
169. MALISKA, A. **Microscopia Eletrônica de varredura**. Santa Catarina: UFSC, 2000.
170. WENDHAUSEN, P. **Análises Termicas**. Santa Catarina: UFSC, 2002.
171. JULIAN, J. et al. **An Infrared Spectroscopy Atlas for the Coatings Industry**. 4^a. ed. Blue Bell: Federation of Societies for Coatings Technology, v. II, 1991. 491 p.
172. NASCIMENTO, R. et al. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará, 2014. 256 p. ISBN: 978-85-7485-186-0.
173. CHEN, S. et al. Effect of Zirconium Precursor on Performance of Pd/Ce_{0.45}Zr_{0.45}La_{0.1}O_{1.95} Three-Way Catalyst. **Chinese Journal of Catalysis**, 33, 2012. 1762-1771. DOI: 10.1016/S1872-2067(11)60445-2.
174. KASPAR, J.; FORNASIERO, P. Nanostructured materials for advanced automotive de-pollution catalysts. **Journal of Solid State Chemistry**, 171, 2003. 19-29. doi:10.1016/S0022-4596(02)00141-X.
175. ZHAO, B. et al. Preparation of Ce_{0.67}Zr_{0.33}O₂ mixed oxides as supports of improved Pd-only three-way catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, 96, 2010. 338-349. doi:10.1016/j.apcatb.2010.02.031.
176. KANG, S.; KNON, H.; NAM, I.-S. Activity Function for Describing Alteration of

- Three-Way Catalyst Performance over Palladium-Only Three-Way Catalysts by Catalyst Mileage. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 50, 2011. 5499-5509. doi:dx.doi.org/10.1021/ie200083f.
177. DUMONT, M.; VASCONCELOS, W.; JUNIOR, H. Caracterização Química e Estrutural de Catalisadores Automotivos. **SAE Technical Paper 2010-36-0168I**, 2010.
178. BERNAL, S. et al. Characterisation of three-way automotive aftertreatment catalysts and related model systems. **Topics in Catalysis**, 28, 2004. 31-45. doi:1022-5528/04/0400-0031/0.
179. SILVA, R.; VIANA, M.; MOHALLEM, N. Caracterização textural, morfológica e estrutural de catalisadores automotivos novos e usados. **Cerâmica**, 55. 170-176.
180. NUNAN, J.; WILLIAMSON, W.; ROBOTTA, H. Advanced TWC Technologies Using CeO₂/ZrO₂ Solid Solutions. **SAE Technical Paper**, 1996.
181. RAJASREE, R.; HOEBINK, J.; SCHOUTEN, J. Transient kinetics of carbon monoxide oxidation by oxygen over supported palladium/ceria/zirconia three-way catalysts in the absence and presence of water and carbon dioxide. **Journal of Catalysis**, 223, 2004. 36-46. doi:10.1016/j.jcat.2003.12.014.
182. CHEN, R. et al. Application of simplex-centroid mixture design in developing and optimizing. **Microporous and Mesoporous Materials**, 131, 2010. 115-121. doi:10.1016/j.micromeso.2009.12.010.
183. MANGILI, I. et al. Modeling and optimization of ultrasonic devulcanization using the. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, 144, 2015. 1-10. DOI:10.1016/j.chemolab.2015.03.003.
184. JOSSEN, R. et al. Thermal Stability of Flame-Made Zirconia-Based Mixed Oxides. **Chemical vapor deposition**, 12, 2006. 614-619. doi:10.1002/cvde.200506380.
185. WANG, J.; WEN, J.; SHEN, M. Effect of Interaction between Ce_{0.7}Zr_{0.3}O₂ and Al₂O₃ on Structural Characteristics, Thermal Stability, and Oxygen Storage Capacity. **The journal of physical chemistry**, 112, 2008. 5113-5122. doi:10.1021/jp711331g.
186. CHEN, H. et al. A novel mesostructured alumina–ceria–zirconia tri-component nanocomposite with high thermal stability and its three-way catalysis. **Microporous and Mesoporous Materials**, 143, 2011. 368-374. doi:10.1016/j.micromeso.2011.03.021.

187. YUAN, Q. et al. Ceria Nanocatalysts: Homogeneously Dispersed Ceria Nanocatalyst Stabilized with Ordered Mesoporous Alumina. **Advanced materials**, 22, 2010. 1475-1478. 10.1002/adma.201090042.
188. TSUKADA, T. et al. Crystallinity of boehmite and its effect on the phase transition temperature of alumina. **Journal of Materials Chemistry**, 9, 1999. 549-553. DOI: 10.1039/A806728G.
189. WANG, L. et al. Preparation and characterization of nano-sized LiFePO₄ by low heating solid-state coordination method and microwave heating. **Electrochimica Acta**, 52, 2007. 6778–678. doi:10.1016/j.electacta.2007.04.104.
190. SELVAKUMAR, S.; SINGH, A. P. Benzoylation of Anisole over Silicotungstic Acid Modified Mesoporous Alumina, 128, 2009. 363–372. DOI 10.1007/s10562-008-9755-3.
191. LI, J. et al. Low temperature synthesis of ultrafine α -Al₂O₃ powder by a simple aqueous sol–gel process. **Ceramics International**, 32, 206. 587–591. doi:10.1016/j.ceramint.2005.04.015.
192. YING, J.; BENZIGER, J. Structure tailoring of alkoxide silica. **Journal of non-crystalline solids**, 147-148, 1992. 222-231. doi:10.1016/S0022-3093(05)80621-0.
193. YING, J.; BENZIGER, J.; NAVROTSKY, A. Structural Evolution of Alkoxide Silica Gels to Glass: Effect of Catalyst pH. **Journal of American Ceramic Society**, 76, 1993. 2571-2582. doi:10.1111/j.1151-2916.1993.tb03983.x.
194. REN, J.; ZHANG, L.; ECKERT, H. Sol–gel preparation of mesoporous Al₂O₃–SiO₂ glasses: structural evolution monitored by solid state NMR. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, 70, 2014. 482-490. doi:10.1007/s10971-014-3309-5.
195. JOE, I. et al. FTIR as a tool to study high-temperature phase formation in sol-gel aluminium titanate. **Journal of Solid State Chemistry**, 131, 181-184 1997. doi:10.1006/jssc.1997.7371.
196. ADAMCZYK, A.; DLUGON, E. The FTIR studies of gels and thin films of Al₂O₃–TiO₂ and Al₂O₃–TiO₂–SiO₂ systems. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, 89, 2012. 11-17. doi:10.1016/j.saa.2011.12.018.
197. EL-DAMRAWI, G.; EL-EGILI, K. Characterization of novel CeO₂–B₂O₃ glasses,

- structure and properties. **Physica B: Condensed Matter**, 299, 2001. 180-186. doi:10.1016/S0921-4526(00)00593-7.
198. WANG, Y.; SANTIAGO-AVILÉS, J. Synthesis of lead zirconate titanate nanofibres and the fourier-transform infrared characterization of their metallo-organic decomposition process. **Nanotechnology**, 15, 2004. 32-36.
199. SMITH, B. **Infrared Spectral Interpretation: A Systematic Approach**. New York: CRC Press, 1998. ISBN 0-8493-2463-7.
200. RESHMI, R.; SANJAY, G.; SUGUNAN, S. Enhanced activity and stability of α -amylase immobilized on alumina, 7, 2006. 460-465. doi:10.1016/j.catcom.2006.01.001.

PUBLICAÇÕES DO AUTOR RELACIONADAS COM O TRABALHO

DUMONT, M.; NUNES, E.; VASCONCELOS, W. Use of A design-of-experiments approach for preparing ceria-zirconia-alumina samples by sol-gel process. **Ceramics International**, 42, 2016. 9488-9495. doi:10.1016/j.ceramint.2016.03.021

DUMONT, M.; VASCONCELOS, W. Caracterização Química, Morfológica E Estrutural do Washcoat de um Catalisador Automotivo Comercial. **Ceramica**, in press, accepted manuscript, 2016

DUMONT, M.; VASCONCELOS, W.; JUNIOR, H. Caracterização Química e Estrutural de Catalisadores Automotivos. **SAE Technical Paper 2010-36-0168I**, 2010.

DADOS BIOGRÁFICOS DO AUTOR

Nasci na cidade do Rio de Janeiro em 19 de setembro de 1978 filho de Adair Euston Dumont e Seir Rosa Dumont. Casado com Priscila Silva Lorenzo Dumont, com um filho Pedro. Possuo formação técnica em química pelo CEFET-MG, em Química pela Universidade Federal de Minas Gerais, mestrado em Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas: área de concentração Ciência e Engenharia de Materiais, pela Universidade Federal de Minas Gerais. Atuei como supervisor de engenharia de materiais e team-leader de inovação em nanotecnologia e materiais inteligentes na Fiat Automóveis SA. Tenho experiência no setor de engenharia e ciência dos materiais para a indústria automotiva, atuando durante 17 anos na análise, desenvolvimento e seleção de materiais metálicos, poliméricos, compósitos, fluídos, lubrificantes e combustíveis; revestimentos anticorrosivos. Também no estudo, ideação, gestão, desenvolvimento, validação, execução de projetos de P&D&I em nanotecnologia. Atuei com análise de falha de componentes e sistemas automotivos; em avaliações de veículos em campo avariados e acidentados para levantamento de causas e efeitos. Atualmente trabalho no CEFET-MG em caráter de dedicação exclusiva, no Departamento de Eng. de Materiais, lecionando disciplinas nas áreas de corrosão, ciências dos materiais, reciclagem e seleção de materiais para os cursos Técnico em Mecânica e graduação em Engenharia de Materiais e em Engenharia Ambiental.

ANEXO I

Análise de variância para a variável dependente: **Área Superficial Específica.**

Variável independente	Estimativa dos coeficientes	Erro padrão do coeficiente	T Para H_0 : coef=0	Valor P		
Constantes						
R	250	9	*	*		
C	131	9	*	*		
W	138	9	*	*		
R x C	135	43	3,17	0,025		
R x W	83	43	1,95	0,108		
C x W	-67	43	-1,57	0,177		
R x C x (-)	104	169	0,61	0,567		
R x W x (-)	50	183	0,28	0,794		
R x R x C x W	-2724	899	-3,03	0,029		
R x C x (-)2	-100	373	-0,27	0,798		
R x temperatura	-47	8	-5,56	0,003		
C x temperatura	-45	7	-5,98	0,002		
W x temperatura	-22	7	-2,98	0,031		
R x C x temperatura	6	39	0,15	0,885		
R x W x temperatura	-16	39	-0,42	0,695		
Fonte	GL	SQ seq.	SQ aj.	MQ aj.	F	P
Regressão	14	68902,2	68902,2	4921,59	32,54	0,001
Linear	2	34273,3	17963,2	8981,61	59,38	0,000
Quadratic	3	2071,7	2680,2	893,41	5,91	0,042
R*C	1	541,1	1521,7	1521,68	10,06	0,025
R*W	1	60,3	576,2	576,16	3,81	0,108
C*W	1	1470,3	374,1	374,08	2,47	0,177
Full Cubic	2	234,8	132,2	66,10	0,44	0,668
R*C*(-)	1	97,7	56,8	56,76	0,38	0,567
R*W*(-)	1	137,2	11,5	11,45	0,08	0,794
Special Quartic	1	1708,5	1388,3	1388,34	9,18	0,029
R*R*C*W	1	1708,5	1388,3	1388,34	9,18	0,029
Full Quartic1	1	11,0	11,0	10,99	0,07	0,798
R*C*(-)2	1	11,0	11,0	10,99	0,07	0,798
Componente*Temper.						
Linear	3	30573,1	12187,1	4062,36	26,86	0,002
R*Temperatura	1	19082,3	4681,6	4681,62	30,95	0,003
C*Temperatura	1	9389,2	5411,7	5411,71	35,78	0,002
W*Temperatura	1	2101,5	1343,6	1343,65	8,88	0,031
Quadratic	2	29,8	29,8	14,90	0,10	0,908
R*C*Temperatura	1	3,6	3,5	3,47	0,02	0,885
R*W*Temperatura	1	26,2	26,2	26,20	0,17	0,695
Residual Error	5	756,3	756,3	151,25		
Total	19	69658,5				

Análise de variância para a variável dependente: **Tamanho médio de poros.**

Variável independente	Estimativa dos coeficientes	Erro padrão do coeficiente	T Para H ₀ : coef=0	Valor P		
Constantes	9,4	0,2	*	*		
R	9,4	0,2	*	*		
C	7,7	0,2	*	*		
W	2,8	1,0	2,88	0,034		
R x C	3,9	1,0	4,02	0,010		
R x W	-3,6	1,0	-3,66	0,015		
C x W	21	4	5,46	0,003		
R x C x (-)	-7	4	-1,74	0,143		
R x W x (-)	-174	21	-8,48	0,000		
R x R x C x W	42	9	4,93	0,004		
R x C x (-)2	1	0,2	5,46	0,003		
R x temperatura	2,4	0,2	14,24	0,000		
C x temperatura	1,4	0,2	8,50	0,000		
W x temperatura	-1,3	0,9	-1,42	0,214		
R x C x temperatura	-0,1	0,9	-0,14	0,897		
R x W x temperatura	9,4	0,2	*	*		
Fonte	GL	SQ seq.	SQ aj.	MQ aj.	F	P
Regressão	14	71,1059	71,1059	5,0790	64,40	0,000
Linear	2	9,2744	4,1460	2,0730	26,28	0,002
Quadratic	3	4,0761	3,4581	1,1527	14,62	0,007
R*C	1	0,0040	0,6557	0,6557	8,31	0,034
R*W	1	0,2371	1,2714	1,2714	16,12	0,010
C*W	1	3,8350	1,0579	1,0579	13,41	0,015
Full Cubic	2	0,1529	2,4975	1,2487	15,83	0,007
R*C*(-)	1	0,0879	2,3520	2,3520	29,82	0,003
R*W*(-)	1	0,0650	0,2379	0,2379	3,02	0,143
Special Quartic	1	4,0596	5,6728	5,6728	71,93	0,000
R*R*C*W	1	4,0596	5,6728	5,6728	71,93	0,000
Full Quartic1	1	1,9184	1,9184	1,9184	24,32	0,004
R*C*(-)2	1	1,9184	1,9184	1,9184	24,32	0,004
Componente*Temper.						
Linear	3	51,4639	28,8142	9,6047	121,78	0,000
R*Temperatura	1	16,8585	2,3515	2,3515	29,82	0,003
C*Temperatura	1	26,8346	15,9922	15,9922	202,78	0,000
W*Temperatura	1	7,7709	5,6995	5,6995	72,27	0,000
Quadratic	2	0,1606	0,1606	0,0803	1,02	0,426
R*C*Temperatura	1	0,1592	0,1593	0,1593	2,02	0,214
R*W*Temperatura	1	0,0015	0,0015	0,0015	0,02	0,897
Residual Error	5	0,3943	0,3943	0,0789		
Total	19	71,5003				