

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

**Ronald Arreguy Silva**

**Estudo das Características Morfológicas, Texturais e  
Estruturais dos Catalisadores Automotivos e  
Síntese e Caracterização de Filmes Alternativos**

**Belo Horizonte  
2008**

**UFMG-ICEX/DQ. 748<sup>a</sup>**

**T. 310<sup>a</sup>**

**RONALD ARREGUY SILVA**

**ESTUDO DAS CARACTERÍSTICA MORFOLÓGICAS,  
TEXTURAS E ESTRUTURAS DOS CATALISADORES  
AUTOMOTIVOS E SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES  
ALTERNATIVOS**

Tese apresentada ao  
Departamento de Química do  
Instituto de Ciências Exatas da  
Universidade Federal de Minas  
Gerais como requisito parcial  
para obtenção do grau de  
Doutor em Ciências – Química

**Belo Horizonte**

**2008**

Silva, Ronald Arreguy

S586e      Estudo das características morfológicas, texturais e  
2008      estruturais dos catalisadores automotivos e síntese e  
T      caracterização de catalisadores alternativos./ Ronald  
         Arreguy Silva.2008.

xii; 151 f.; il.

Orientador: Nelcy Della Santana Mohallem.

Tese(Doutorado) - Universidade Federal de Minas  
Gerais. Departamento de Química.

Bibliografia p.126-134

1.Físico-Química - Teses 2.Catalisadores automotivos  
- Teses 3.Processo sol-gel - Teses I.Mohallem, Nelcy  
Della Santana, Orientadora Título

CDU 043



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - ICEx  
31270-901 - BELO HORIZONTE - MG  
TEL.: 031 - 3499-5732  
FAX: 031 - 3499-5700  
E-MAIL: pgquimic@zeus.qui.ufmg.br



**"Estudo das Características Morfológicas Texturais e Estruturais dos  
Catalisadores Automotivos, Síntese e Caracterização de Filmes Alternativos"**

**Ronald Arreguy Silva**

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

  
Profa. Neicy Della Santina Mohallem - Orientadora  
UFMG

  
Dra. Elisete Gomides Dutra  
FEAM

  
Dra. Juliana Batista da Silva  
CDTN

  
Prof. Ramon Molina Valle  
UFMG

  
Profa. Vânia Márcia Duarte Pasa  
UFMG

Belo Horizonte, 15 de dezembro de 2008.

Para minha esposa, Tânia, e meus filhos,  
Débora e Ronald Filho, pelo carinho e  
compreensão, que amenizaram as dificuldades  
inerentes ao curso de doutorado.

## **AGRADECIMENTOS**

- À profa. Dra. Nelcy Della Santina Mohallem, pelo apoio e orientação na realização deste trabalho.
- Aos professores Vânia Pasa e Ramon Molina, pelas valiosas sugestões na revisão da tese.
- Aos técnicos do MEV e Microsonda, William, Garcia e Ana, pelo importante auxílio nas análises realizadas.
- Aos colegas do laboratório de materiais nano estruturados, Marcelo, Tarik, Taiane, Suzeley, Gabriel, Fernanda, Fábio, Vitor, Flávio, Mariana pela convivência, amizade e colaboração na realização do trabalho.
- Aos colegas da pós-graduação Rodrigo, Raquel, Hallen, Mercês, Antonio Carlos, pela amizade, convivência e incentivo.
- À Paulete, Kátia e demais funcionários da secretaria de Pós-Graduação pela simpatia, presteza e eficiência no atendimento.
- Aos técnicos do departamento de química pela boa vontade e eficiência.
- À Secretária Municipal do Meio Ambiente de Belo Horizonte - SMAMA, Eng<sup>a</sup> Flávia Mourão Parreira do Amaral, cuja participação foi fundamental para o meu ingresso no doutorado.
- Aos técnicos, funcionários e gerentes da SMAMA, pelo incentivo e compreensão durante a realização do doutorado.
- Ao prof. João Luiz Traverso, pela amizade e experiência, que muito contribuíram para a minha realização profissional como docente.
- Ao Sr. Ronaldo Lage Assunção, que gentilmente cedeu as instalações da loja de escapamentos para a realização do trabalho sobre emissões veiculares.
- Aos colegas que participaram do Programa de Inspeção Veicular – PIV pela convivência, colaboração e boa vontade.

## ÍNDICE

<b>1- INTRODUÇÃO .....</b>	<b>01</b>
<b>2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>05</b>
<b>2.1 – CATALISADORES AUTOMOTIVOS .....</b>	<b>05</b>
<b>2.1.1- FUNCIONAMENTO DOS CATALISADORES DE TRÊS VIAS.....</b>	<b>06</b>
<b>2.1.2 - ALUMINA (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).....</b>	<b>07</b>
<b>2.1.3 - ÓXIDOS MISTOS DE CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> .....</b>	<b>08</b>
<b>2.1.4 - DESATIVAÇÃO DOS CATALISADORES.....</b>	<b>12</b>
<b>2.1.4.1- Desativação Térmica.....</b>	<b>13</b>
<b>2.1.4.2- Desativação Química.....</b>	<b>15</b>
<b>2.1.4.3- Desativação Mecânica.....</b>	<b>16</b>
<b>2.2 – DISPERSÕES COLOIDAIS E FILMES FINOS.....</b>	<b>17</b>
<b>2.2.1 - ESTABILIDADE DOS SÓIS.....</b>	<b>18</b>
<b>2.2.2 - A ORIGEM DAS CARGAS NAS SUPERFÍCIES.....</b>	<b>18</b>
<b>2.2.3 – A DUPLA CAMADA ELÉTRICA.....</b>	<b>20</b>
<b>2.2.4 - POTENCIAL ZETA.....</b>	<b>24</b>
<b>2.2.5 - SÓIS LIÓFOBOS.....</b>	<b>25</b>
<b>2.2.6 - TEORIA DLVO.....</b>	<b>26</b>
<b>2.2.7 - MECANISMOS DE ESTABILIZAÇÃO DOS SÓIS.....</b>	<b>28</b>
<b>2.2.8 - COMPORTAMENTO DAS DISPERSÕES COLOIDAIS DE ALUMINA.....</b>	<b>30</b>
<b>2.2.9 - MECANISMOS DE FORMAÇÃO DOS GÉIS DE ALUMINA.....</b>	<b>38</b>
<b>2.2.9.1 - Sol-Gel Polimérico.....</b>	<b>38</b>
<b>2.2.9.2 - Sol-Gel Coloidal.....</b>	<b>39</b>
<b>2.2.10 - O MODELO “CORE-LINKS”.....</b>	<b>40</b>
<b>2.2.11 - O MODELO “CAGE-LIKE” KEGGIN-Al<sub>13</sub>.....</b>	<b>42</b>
<b>2.2.12 - ESPECTROSCOPIA DE RMN <sup>27</sup>Al.....</b>	<b>45</b>
<b>2.2.13 - FILMES DE ALUMINA PELO PROCESSO SOLGEL.....</b>	<b>46</b>
<b>2.2.14 - FATORES QUE INFLUENCIAM A FORMAÇÃO DOS FILMES DE ALUMINA.....</b>	<b>47</b>

<b>3 — ESTUDO EXPERIMENTAL DAS PROPRIEDADES DOS CATALISADORES COMERCIAIS NOVOS E USADOS.....</b>	<b>52</b>
<b>3.1- METODOLOGIA .....</b>	<b>52</b>
3.1.1- Análise Térmica.....	52
3.1.2 - Análise por Difração de Raios X.....	53
3.1.3 - Microanálise e Microscopia Eletrônica de Varredura.....	53
3.1.4 - Picnometria a Hélio.....	54
3.1.5 - Adsorção de Gases.....	55
3.1.6 - Análise das Emissões Veiculares.....	56
<b>3.2 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>57</b>
3.2.1- Análise das Propriedades dos Catalisadores Novos e Usados.....	57
3.2.1.1- Análise Térmica.....	57
3.2.1.2- Difração de Raios X.....	59
3.2.1.3- Microanálise Eletrônica e MEV.....	60
3.2.1.3.1- Catalisador Novo .....	60
3.2.1.3.2 – Catalisador Usado em Carros à Gasolina.....	65
3.2.1.3.3 – Catalisador Usado em Carros à Álcool.....	69
3.2.1.3.4 – Fuligem.....	72
3.2.1.4 - Porosidade e Área Superficial Específica.....	76
3.2.2 – Estudo da Estabilidade Térmica do Catalisador Novo Comercial.....	77
3.2.2.1 – Microscopia Eletrônica.....	77
3.2.2.2 – Picnometria a Hélio e Adsorção de Gases.....	79
3.2.3 – Regeneração do Catalisador Usado.....	81
3.2.4 – Análise das Emissões Veiculares.....	85
<b>3.3 – CONCLUSÕES.....</b>	<b>88</b>

<b>4- SÍNTESE DE FILMES EM SUPORTES CATALÍTICOS A PARTIR DE DISPERSÕES COLOIDAIIS (SOL).....</b>	<b>90</b>
4.1 - INTRODUÇÃO.....	90
4.2 - METODOLOGIA.....	91
4.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	97
4.3.1 - Obtenção da boehmita, $\gamma$ - alumina e $\alpha$ -alumina.....	97
4.3.2 - Estudo das Dispersões por Espectroscopia de RMN $^{27}\text{Al}$ ...	99
4.3.3 - Síntese dos Filmes de Alumina pelo Processo Sol-Gel.....	103
4.3.4 - Conclusões.....	123
<b>5 - CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>125</b>
<b>6 - BIBLIOGRAFIA.....</b>	<b>126</b>
<b>7 - ANEXO I.....</b>	<b>135</b>
<b>8 - ANEXO II.....</b>	<b>137</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Detalhes do Catalisador automotivo.....	07
Figura 2 -	Efeito do método de síntese do BaO na estabilidade da $Al_2O_3$ .....	08
Figura 3 -	Efeito do teor de $CeO_2$ na estabilidade da área superficial da alumina.....	12
Figura 4 -	Potenciais zeta relativos às partículas de diferente caráter ionogênico.....	19
Figura 5 -	Reação da superfície hidratada da alumina com $H_3O^+$ ou $OH^-$ .....	20
Figura 6 -	A dupla camada elétrica em solução aquosa com eletrólitos.....	21
Figura 7 -	Partícula com superfície carregada positivamente em uma solução eletrolítica.....	22
Figura 8 -	Variação do potencial elétrico em função da distância da superfície carregada positivamente de uma partícula.....	22
Figura 9 -	Representação esquemática da dupla camada elétrica de acordo com a Teoria de Stern.....	24
Figura 10 -	Curvas de energia potencial.....	27
Figura 11 -	Influência da espessura da dupla camada na energia potencial em função da distância ente as partículas.....	28
Figura 12 -	Repulsão eletrostática entre partículas coloidais.....	29
Figura 13 -	Repulsão estérica entre partículas coloidais.....	29
Figura 14 -	Repulsão estérica segundo a teoria DLVO.....	30
Figura 15 -	Gráfico do potencial zeta de uma dispersão coloidal da alumina em função do pH.....	32
Figura 16 -	Gráfico do tamanho das partículas de uma dispersão coloidal da alumina em função do pH.....	33
Figura 17 -	Gráfico da viscosidade de uma dispersão coloidal de alumina em função do pH.....	33
Figura 18 -	Gráfico dos potenciais zeta da dispersão de alumina modificados pela adição de dispersantes eletrostáticos.....	35

Figura 19 - Gráfico dos potenciais zeta da dispersão de alumina com e sem dispersantes estérico.....	36
Figura 20 - Quantidade de polímero adsorvido na superfície da alumina em função da quantidade inicial da dispersão.....	37
Figura 21 - Hidrólise-polimerização das espécies $Al^{3+}$ de acordo com o modelo dos anéis hexâmeros (“Core-links”).....	41
Figura 22 - Estrutura básica das unidades de hexâmero modelo $Al_6(OH)_{12}(H_2O)_{12}^{6+}$ .....	41
Figura 23 - Estrutura básica do modelo Keggin- $Al_{13}$ .....	42
Figura 24 - Estruturas propostas para as possíveis espécies poliméricas de $Al^{3+}$ existentes em solução aquosa.....	43
Figura 25 - Esquema de obtenção das diversas aluminas a partir das soluções de partida.....	44
Figura 26 - Gráficos DTA/TG do catalisador novo em atmosfera de ar (a) e de nitrogênio (b) .....	58
Figura 27 - Gráficos DTA/TG do catalisador usado em atmosfera de ar(a) e de nitrogênio (b) .....	58
Figura 28 - Difratogramas de raios-X para amostras de catalisador novo e usado.....	59
Figura 29 - Espectro WDS da amostra do catalisador para carros à gasolina novo.....	60
Figura 30 - Espectro EDS da amostra do catalisador novo para carros à gasolina.....	61
Figura 31 - Micrografia de um catalisador novo obtida por elétrons retro-espalhados.....	62
Figura 32 - Micrografia obtida por MEV da amostra de catalisador novo e usado. a) Catalisador novo (aumento de 200x e 2000x); b) Catalisador usado (aumento de 200x e 2000x).....	63
Figura 33 - Micrografia obtida por MEV do catalisador novo sem tratamento térmico .....	64
Figura 34 - Espectros EDS da micrografia do catalisador novo.....	63
Figura 35 - Espectro de EDS de amostra de catalisador usado para carros à gasolina.....	66

Figura 36 - Espectro WDS para a amostra de catalisador usado para carros à gasolina .....	67
Figura 37 - Micrografia obtida por MEV do catalisador usado para carros à gasolina. ....	69
Figura 38 - Espectro de WDS de amostra de catalisador usado para carros a álcool.....	70
Figura 39 - Espectro de EDS de amostra de catalisador usado para carros a álcool.....	71
Figura 40 - Micrografias obtidas por MEV de amostras de catalisador contaminado a) aumento 200x; b) aumento 2000x.....	72
Figura 41 - Espectro WDS da fuligem do catalisador usado à gasolina.....	73
Figura 42 - Espectro EDS da fuligem do catalisador usado para carros à gasolina.....	74
Figura 43 - Micrografias obtidas por MEV de materiais particulados retirados dos catalisadores automotivos usados.....	74
Figura 44- Micrografias de um catalisador usado.....	75
Figura 45- Imagem do catalisador usado totalmente contaminado com fuligem.....	75
Figura 46- Isotermas de adsorção e dessorção de amostras do catalisador: a) novo e b) usado.....	77
Figura 47- Micrografias obtidas por MEV do catalisador com e sem tratamento térmico.....	78
Figura 48- Micrografias obtidas por MEV do catalisador com e sem tratamento térmico vistas em maior escala.....	78
Figura 49- Isotermas de adsorção e dessorção do catalisador novo aquecido a 500 °C.....	80
Figura 50- Isotermas de adsorção e dessorção do catalisador novo aquecido a 700 °C.....	80
Figura 51- Isotermas de adsorção e dessorção do catalisador novo aquecido a 900 °C.....	80
Figura 52- Isotermas de adsorção e dessorção do catalisador novo aquecido a 1100 °C.....	81

Figura 53-	Imagens da amostragem um conversor catalítico.....	82
Figura 54-	Imagem do material cerâmico do catalisador novo sem a carcaça metálica.....	83
Figura 55 -	Imagens do catalisador antes e após o tratamento térmico.....	83
Figura 56 -	Isoterma do catalisador regenerado após o tratamento térmico....	84
Figura 57 -	Vista unidade móvel de inspeção veicular.....	85
Figura 58 -	Imagens do veículo submetido à inspeção veicular.....	86
Figura 59 -	a) Detalhe do chassi do veículo com o catalisador, b) Detalhe do chassi do veículo com o catalisador substituído por um duto metálico.....	86
Figura 60 -	Difratograma da boehmita.....	98
Figura 61 -	Difratograma da $\gamma$ - alumina.....	98
Figura 62 -	Difratograma da $\alpha$ -alumina.....	99
Figura 63 -	Espectro de RMN $^{27}\text{Al}$ da solução de $\text{Al}^{3+}$ .....	101
Figura 64 -	Espectro de RMN $^{27}\text{Al}$ da dispersão de boehmita.....	101
Figura 65 -	Espectro de RMN $^{27}\text{Al}$ da dispersão da da $\gamma$ -alumina.....	102
Figura 66 -	Espectro de RMN $^{27}\text{Al}$ da dispersão da $\alpha$ -alumina.....	102
Figura 67 -	Micrografias obtidas por MEV da cordierita após sua imersão na dispersão F1SG2.....	104
Figura 68 -	Micrografias obtidas por MEV e da microsonda da cordierita após sua imersão na dispersão F1SG3.....	106
Figura 69 -	Micrografias obtidas por MEV da cordierita após sua imersão na dispersão F1SG4.....	108
Figura 70 -	Micrografias obtidas por MEV da cordierita após sua imersão na dispersão F2SG5.....	109
Figura 71 -	Micrografia obtida por MEV do filme obtido a partir da dispersão F2SG6.....	111
Figura 72 -	Imagens MEV da cordierita (mais clara) após sua imersão na dispersão F2SG7.....	112

Figura 73 -	Imagens MEV da cordierita (mais clara) após sua imersão na dispersão F2SG8.....	113
Figura 74 -	Imagens MEV da cordierita com o filme de alumina dopado com ferro.....	115
Figura 75 -	Imagens MEV da cordierita com o filme F3SG10 de alumina dopado com bário.....	117
Figura 76 -	Imagens Microsonda da cordierita com mapeamento do filme F3SG10 por EDS.....	118
Figura 77 -	Isotermas de adsorção e dessorção do filme F3SG10 sintetizado.....	119
Figura 78 -	Imagens MEV da cordierita com o filme F3SG11 de alumina dopado com bário.....	120
Figura 79 -	Isotermas de adsorção e dessorção do o filme F3SG11 sintetizado.....	121
Figura 80 -	Isotermas de adsorção e dessorção do composto $Al_2O_3$ -BaO.....	122
Figura 81 -	Configuração esquemática do MEV.....	139
Figura 82 -	Visualização da amostra ao Microscópio Óptico.....	143
Figura 83 -	Imagem da politriz.....	146
Figura 84 -	Isotermas (n versus $P/P_0$ ) do tipo I ao tipo VI.....	150

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1 -</b>	Concentrações críticas de Floculação ( $\text{mmols/dm}^3$ ) para sóis hidrófobos.....	26
<b>Tabela 2 -</b>	Valores de potencial zeta para dispersões de alumina sem e com dispersantes eletrostáticos.....	35
<b>Tabela 3 -</b>	Caracterização elementar por WDS de amostra de catalisador novo.....	64
<b>Tabela 4 -</b>	Caracterização elementar por WDS dos contaminantes na amostra de catalisador usado.....	66
<b>Tabela 5 -</b>	Caracterização elementar por WDS de amostra de catalisador usado para veículos à álcool.....	71
<b>Tabela 6 -</b>	Características texturais dos catalisadores novos e usados	76
<b>Tabela 7 -</b>	Características texturais do catalisador novo com tratamento térmico em diversas temperaturas.....	79
<b>Tabela 8 -</b>	Características texturais dos catalisadores usados e regenerados.....	84
<b>Tabela 9 -</b>	Medição de gases nas emissões automotivas – Ensaio conforme Resolução CONAMA 7/93.....	87
<b>Tabela 10 -</b>	Formulações das dispersões baseadas na razão molar do componentes com relação ao IPA.....	92
<b>Tabela 11 -</b>	Formulações das dispersões baseadas na boehmita.....	92
<b>Tabela 12 -</b>	Formulações das dispersões contendo íons metálicos.....	93
<b>Tabela 13 -</b>	Resultados das dispersões baseadas na razão molar dos componentes com relação ao IPA.....	103
<b>Tabela 14 -</b>	Medidas da viscosidade da dispersão F1SG2 em função do tempo.....	104
<b>Tabela 15 -</b>	Medidas da viscosidade da dispersão F1SG3 em função do tempo.....	105
<b>Tabela 16 -</b>	Resultados obtidos com as formulações das dispersões baseadas na boehmita.....	106

<b>Tabela 17</b> -	Medidas da viscosidade da dispersão F2SG4 em função do tempo.....	107
<b>Tabela 18</b> -	Medidas da viscosidade da dispersão F2SG5 em função do tempo.....	108
<b>Tabela 19</b> -	Medidas da viscosidade da dispersão F2SG6 em função do tempo.....	110
<b>Tabela 20</b> -	Medidas da viscosidade da dispersão F2SG7 em função do tempo.....	111
<b>Tabela 21</b> -	Medidas da viscosidade da dispersão F2SG8 em função do tempo.....	113
<b>Tabela 22</b> -	Resultados obtidos com as formulações das dispersões contendo íons metálicos.....	114
<b>Tabela 23</b> -	Medidas da viscosidade da dispersão F3SG9 em função do tempo.....	115
<b>Tabela 24</b> -	Medidas da viscosidade da dispersão F3SG10 em função do tempo.....	116
<b>Tabela 25</b> -	Medidas da viscosidade da dispersão F3SG11 em função do tempo.....	120
<b>Tabela 26</b> -	Características texturais dos filmes F3SG10 , F3SG11 e do compósito $Al_2O_3$ -BaO .....	122
<b>Tabela 27</b> -	Comparação entre as espectroscopias de WDS e EDS.....	139
<b>Tabela 28</b> -	Tipos de defeitos que podem ocorrer no embutimento a frio.....	142
<b>Tabela 29</b> -	Classificação dos poros segundo seu diâmetro.....	151

## RESUMO

Foram investigadas as mudanças estruturais, texturais e morfológicas dos catalisadores automotivos novos e usados, aquecidos às temperaturas entre 500 e 1000 °C. Os catalisadores foram caracterizados termicamente por medidas simultâneas em equipamento de análise térmica termogravimétrica e diferencial (TG-DTA), executadas em atmosfera de ar e N<sub>2</sub>.

Alterações morfológicas foram observadas por micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura. As análises das micrografias MEV mostraram que os elementos responsáveis pela estabilidade térmica do filme de alumina no catalisador apresentaram um aspecto disperso e heterogêneo.

Quanto à composição elementar, a análise espectroscópica por energia dispersiva (EDS) constatou a presença do metal nobre ródio (Rh), cério e zircônio, mas não foi confirmada a presença dos demais metais nobres esperados (Pd e Pt). A contaminação do catalisador usado foi confirmada pela constatação dos elementos carbono, enxofre, zinco e fósforo.

Outras técnicas complementares, tais como difratometria de raios X, picnometria a hélio e adsorção de gases foram também usadas para análise de alterações estruturais e texturais dos catalisadores. Foi observado um decréscimo significativo da área superficial específica do catalisador novo com o aumento da temperatura, indicando uma baixa estabilidade térmica. Quando o catalisador usado foi regenerado por tratamento térmico, um aumento na sua área superficial foi constatado.

Com o intuito de melhorar as propriedades do catalisador comercial, foi investigada a síntese de filmes de alumina no suporte de cordierita pelo processo sol-gel. Diversas dispersões coloidais foram preparadas, utilizando como reagentes alcóxido de alumínio, boehmita,  $\gamma$ -alumina e  $\alpha$ -alumina. Apenas o alcóxido de alumínio e a boehmita mostraram-se mais adequados para obtenção da dispersão e ajuste de viscosidade. Usando essas dispersões foram obtidos filmes de alumina dopados com bário. Análises morfológicas e texturais indicaram a viabilidade desses filmes para uso em catalisadores automotivos.

## ABSTRACT

The structural, morphological and textural changes of new and used automotive catalysts heated at temperatures between 500 and 1000°C were investigated. The catalysts were thermally characterized on simultaneous thermogravimetric and differential thermal analysis (TG-DTA) equipment performed in air and N<sub>2</sub>.

Morphological changes were observed by scanning electron microscopy images. The analysis of SEM images showed that the thermal stabilizing elements in the alumina film on the catalyst presented a dispersed and heterogeneous aspect.

About the elementary composition, the spectroscopic analysis by energy dispersive (EDS) evidenced the presence of the rhodium metal (Rh), cerium and zirconium, but the presence of other expected noble metals (Pd and Pt) was not confirmed. The contamination of the used catalyst was confirmed due to the observation of carbon, sulphur, zinc and phosphorus elements.

Other complementary techniques such as X-ray diffractometry, helium pycnometry and gas adsorption were also used to analyze the structural and textural changes of the catalysts. A significant decrease in the specific surface area of the new catalyst was observed when temperature was increased, indicating a low thermal stability. When the used catalyst was regenerated by heat treatment, an increase on its surface area was observed.

Aiming to improve the properties of commercial catalyst, the synthesis of alumina film by sol-gel process using cordierite support also was investigated. Various colloidal dispersions were prepared using as reagents boehmite,  $\gamma$ -alumina,  $\alpha$ -alumina and aluminum alkoxide. Only aluminum alkoxide and boehmite were adequate for the adjustment of viscosity and dispersion preparation. Using these dispersions, barium doped alumina films were obtained. Morphological and textural analyses indicated the viability of these films to use in automotive catalysts.

## 1- INTRODUÇÃO

Hidróxidos e oxi-hidróxidos de aluminas são precursores das aluminas de transição usadas como suporte e substrato catalítico, bem como da  $\alpha$ -alumina, utilizada geralmente em cerâmicas estruturais. No final dos anos setenta, a descoberta por Yoldas que a hidrólise e condensação de alcóxidos de alumínio podem resultar em géis de alumina monolítica foi a principal responsável pela explosão em pesquisas sol-gel, que continua até os dias atuais [1].

Uma das conseqüências imediatas foi o uso de aluminas como suporte catalítico em catalisadores automotivos como sistema de controle das emissões veiculares. É notório que essas emissões representam uma parcela significativa dos agentes poluidores do ar numa escala global. A conscientização crescente do impacto dessas emissões no ambiente conduziu à introdução de padrões do controle de emissão para os veículos a motor na década de 1970. Nos EUA, esta legislação conduziu à redução das emissões nos veículos dos principais poluentes CO, hidrocarbonetos (HC) e NOx [2].

Entretanto, devido ao aumento quase linear da produção mundial de veículo a motor, os benefícios advindos desta mudança passaram a ser pouco significativos. Conseqüentemente, padrões mais restritivos de emissão foram adotados pela legislação, não somente nos EUA, mas também em outros países do mundo, como por exemplo, Japão e os da comunidade européia. Visto que até 1975, a maioria dos veículos não podiam atender à legislação por modificações do motor, a exigência de limites mais restritivos de emissão tornou necessária a introdução de catalisadores heterogêneos baseados em metais nobres. Hoje em dia no Brasil, os sistemas avançados de pós-tratamento de gases de exaustão de veículo à gasolina, por exigência da legislação, utilizam os catalisadores de três vias (TWC – Catalyst Three-Way), que podem reduzir as emissões do CO, HC e de NOx em mais de 90% [2].

Estes catalisadores são monólitos de cerâmica, formada por cordierita de magnésio ( $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ), com uma estrutura parecida com uma colméia. Na superfície desta estrutura é aplicado um filme de  $\gamma$ -alumina impregnado de metais nobres (principalmente platina, paládio e ródio) e uma

variedade de aditivos para melhorar a ação catalítica e estabilizar a alumina e os metais ativos nas condições da operação. Ao filme de  $\gamma$ -alumina dopado com metais nobres e aditivos é dado o nome de “washcoat” [3].

### **Objetivos Gerais:**

Neste trabalho, a influência de alguns dos fatores que afetam o desempenho dos catalisadores foi analisada através de várias técnicas de caracterização. Busca-se, com estas análises, monitorar algumas alterações físico-químicas dos materiais que possam ocorrer. Em função dos resultados obtidos, foram testados alguns recobrimentos de alumina pelo processo sol gel, cujas propriedades estruturais, morfológicas e texturais foram comparadas com as dos catalisadores comerciais.

.

### **Objetivos Específicos:**

1. Estudo das propriedades estruturais, morfológicas e texturais de catalisadores novos e usados;
2. Estudo dos processos de desativação dos catalisadores comerciais novos através da comparação de suas propriedades com as dos catalisadores usados;
3. Estudo comparativo, utilizando a microanálise, dos catalisadores comerciais novos, submetidos a tratamento térmico, e usados, com o intuito de investigar, através de sua composição elementar, possíveis causas do seu desempenho;
4. Análise do desempenho do catalisador automotivo com relação às emissões automotivas, buscando correlacioná-las, principalmente, com as propriedades texturais;
5. Estudo de processos para regeneração de catalisadores usados;

6. Utilização de aluminas nanoparticuladas como precursores na obtenção de sóis que apresentem propriedades compatíveis para a obtenção de filmes finos porosos de alumina pelo processo sol gel;
7. Preparação de filmes finos porosos de alumina dopada pelo processo sol gel depositados sobre materiais cerâmicos de cordierita;
8. Caracterização dos materiais preparados e estudo do efeito dos parâmetros de síntese (p.ex. pH, concentração do sol, temperatura, pressão) e do método de secagem na obtenção de filmes de alumina pelo processo sol-gel.

No capítulo 2 foi estudado o estado-da-arte dos catalisadores automotivos com relação a sua obtenção, funcionamento, composição e desativação. Foi realizada também uma revisão bibliográfica sobre o processo sol-gel, visando sua aplicação em síntese de filmes de alumina em catalisadores automotivos. Este estudo possibilitou que, experimentalmente, fossem desenvolvidas metodologias para obtenção de catalisadores pelo processo sol-gel através da síntese de filmes de alumina dopados com metais no suporte de cordierita. Nos filmes obtidos, foram avaliadas suas propriedades morfológicas, estruturais e texturais.

No capítulo 3 foi realizado um estudo experimental sobre catalisadores automotivos, onde foram avaliadas as propriedades estruturais, morfológicas e texturais de catalisadores novos e usados, buscando relacioná-las ao seu desempenho e a estudos que possibilitem sua regeneração.

Os estudos feitos no capítulo 3 possibilitaram que, experimentalmente, fossem desenvolvidas no capítulo 4 metodologias para obtenção de catalisadores pelo processo sol-gel através da síntese de filmes de alumina dopados com metais no suporte de cordierita. Nos filmes

obtidos, foram avaliadas suas propriedades morfológicas, estruturais e texturais.

No capítulo 5 são feitas as considerações finais em função, principalmente, da comparação das propriedades dos catalisadores novos e usados com as dos filmes obtidos de alumina.

Já no capítulo 6, consta a bibliografia utilizada no desenvolvimento do trabalho.

## 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 - CATALISADORES AUTOMOTIVOS

Atualmente, sabe-se que o processo de combustão da gasolina e do álcool ocasiona a aceleração da desativação dos catalisadores, provocando a geração de gases poluentes para a atmosfera e, conseqüentemente, comprometendo a qualidade do ar. Com relação à vida útil dos catalisadores automotivos, foram encontradas poucas referências sobre o assunto em consulta feita ao SCIELO.

Para reduzir a concentração de substâncias nocivas na atmosfera, foram necessários aperfeiçoamentos nos motores dos automóveis, destacando-se o uso de catalisadores nos escapamentos.

Estes aperfeiçoamentos começaram a ocorrer a partir da década de 70, visto que alguns países do primeiro mundo, com o intuito de minimizar a presença dos poluentes na atmosfera, estabeleceram legislações restritivas às emissões de CO, NOx e hidrocarbonetos; que motivaram o desenvolvimento do catalisador automotivo. Cabe ressaltar que a utilização do catalisador só foi possível devido à substituição do sistema de carburação por injeção eletrônica. Atualmente, é difundido mundialmente o uso dos catalisadores do tipo três vias [4].

Esse catalisador utiliza como suporte um material cerâmico (cordierita) em forma de colméia, formada por minúsculos canais, que proporcionam uma área superficial específica muito elevada. Nesse suporte é depositado o material catalítico, composto por alumina de alta área específica, sobre a qual são adicionados elementos ativos tais como a platina (Pt), o paládio (Pd), o ródio (Rh) e promotores como o óxido de cério (CeO<sub>2</sub>), além de outros elementos, como o níquel (Ni), o zircônio (Zr), o bário (Ba) e o lantânio (La). Basicamente o efeito catalítico destes materiais se deve a esses metais nobres, auxiliados pelo CeO<sub>2</sub>. Os demais elementos funcionam como estabilizadores estruturais, ou armadilhas para os contaminantes, etc. O catalisador cerâmico é envolvido

em uma manta termo expansiva, para isolamento térmico e proteção mecânica do componente [5].

### 2.1.1 FUNCIONAMENTO DOS CATALISADORES DE TRÊS VIAS (TWC)

Um modelo típico de um conversor catalítico três vias moderno é mostrado na Figura 1. Basicamente, trata-se de um recipiente de aço inoxidável que incorpora um monólito na forma de colméia formado de cordierita ( $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$ ) ou de metal. Embora este aspecto seja negligenciado às vezes na literatura científica, deve ser ressaltado que o tipo e as características geométricas do monólito tipo colméia exercem um papel fundamental na determinação da eficiência do conversor catalítico. De fato, uma conversão elevada é obtida sob condições em que existem limitações severas de transferência de massa e calor.

O monólito é montado no recipiente envolto em um material (geralmente fibra de vidro) para assegurar a resistência à vibração. Os catalisadores ativados são suportados (washcoated) no monólito, mergulhando-o em uma pasta que contém os precursores do catalisador. O material depositado (washcoat) é submetido a uma secagem e a colméia é calcinada para a obtenção do catalisador. A tecnologia utilizada para obtenção do filme no suporte pode variar em função do fabricante. Entretanto, há um consenso de que os filmes devem possuir algumas características inerentes aos mesmos, das quais podem ser citadas [6]:

- A alumina é empregada como substrato por possuir de elevada área superficial;
- $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  são os óxidos mistos, principalmente utilizados como promotores no armazenamento do oxigênio;
- Metais nobres Rh, Pt e Pd são utilizados como fase ativa;
- Óxidos de bário e lantânio são utilizados como estabilizadores da área superficial da alumina

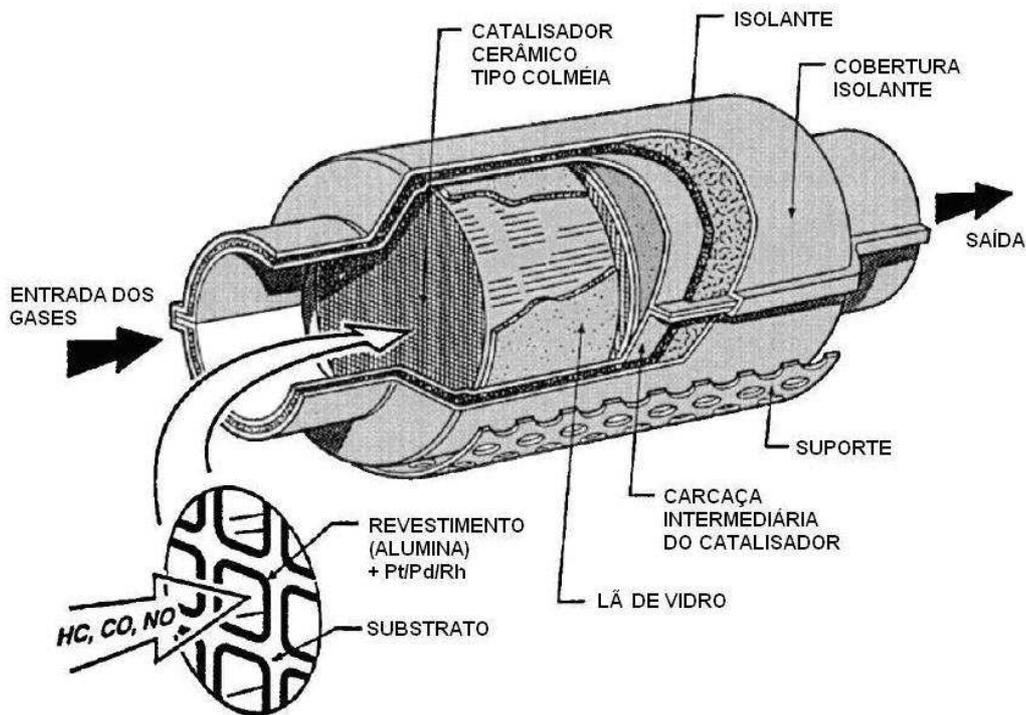


Figura 1 - Detalhes de um catalisador automotivo [7]

### 2.1.2 ALUMINA ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

A escolha de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  como suporte é ditada pela necessidade de aumentar a área de superfície do monólito do tipo colméia, cujo valor se encontra geralmente entre 2 a 4  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ , não permitindo uma dispersão elevada dos metais nobres. Além de uma área superficial elevada, a alumina possui também uma estabilidade térmica relativamente boa sob as condições hidrotérmicas das emissões automotivas. Na maioria dos casos, a  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  é empregada devido a sua área de superfície elevada com respeito a outras aluminas de transição. Entretanto, outras aluminas, tais como a  $\delta\text{-}$  e  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , podem ser também utilizadas em elevadas temperaturas, já que suas estabilidades térmicas são comparáveis a da  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Como temperaturas acima de 1000  $^\circ\text{C}$  podem ocorrer devido às emissões automotivas nos TWCs, a estabilização das aluminas da transição é necessária para impedir sua transformação em  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , que é caracterizada tipicamente por áreas superficiais abaixo de 10  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ . O mecanismo exato pelos quais estes aditivos estabilizam termicamente as aluminas transicionais depende fortemente da

quantidade do agente estabilizante e das condições de síntese. Isto pode ser exemplificado na Figura 2 para aluminas dopadas com BaO. Óxido de bário e de lantânio são os estabilizadores mais usados e os mais eficazes. A eficácia de cada dopante na estabilização da alumina é difícil de prever, devido a quantidade dos fatores envolvidos na síntese [8-15].

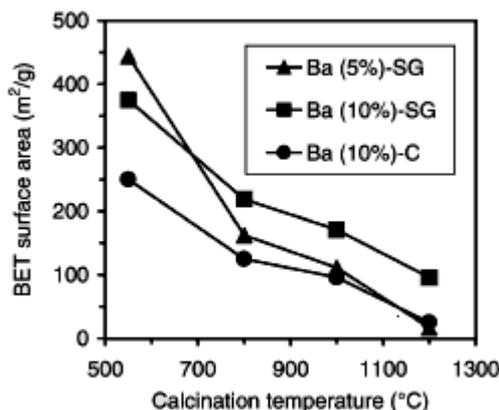


Figura 2 - Efeito do método de síntese do BaO na estabilidade da  $Al_2O_3$  associado a área BET. SG:síntese pelo método sol-gel; C: amostra co-precipitada [6].

### 2.1.3 ÓXIDOS MISTOS DE $CeO_2$ - $ZrO_2$

O componente da camada que parece exercer a função mais importante em fenômenos dinâmicos de óxido-redução é o cério. Geralmente encontra-se em quantidades elevadas (ordem de 30 % p/p), tendo várias funções: estabilização da camada, melhoria da resistência térmica, aumento da atividade catalítica dos metais preciosos e armazenagem de oxigênio.

Esta última propriedade se deve à capacidade deste elemento formar óxidos com valências três e quatro. Sob condições oxidantes, a seguinte reação do óxido de Ce é utilizada para a armazenagem do oxigênio:



Esta reação representa o armazenamento de um átomo de oxigênio devido ao aumento do estado da oxidação do  $Ce_2O_3$ . Além da oxidação direta do  $Ce_2O_3$  pelo oxigênio, estudos anteriores mostram que este óxido pode também ser oxidado pelo NO, podendo esta reação ser considerada como uma forma secundária para armazenagem de oxigênio.



Por outro lado, o  $CeO_2$  pode funcionar como agente oxidante das espécies gasosas geradas na combustão sob condições redutoras de acordo com as seguintes equações:



Cada uma das reações acima mostra a liberação de um átomo de oxigênio, o qual fica disponível para reagir com as espécies redutoras que se encontram no gás de exaustão (CO ou HC).

As principais reações que ocorrem nesses catalisadores são as de oxidação do CO e dos hidrocarbonetos e a redução do NOx. Tendo em vista que as reações de oxidação e de redução são realizadas de forma simultânea, é necessário manter a relação entre o combustível e o oxigênio próximo ao ponto estequiométrico. Assim, utilizam-se sensores de  $O_2$  que controlam o teor deste gás em regiões próximas ao catalisador. Estes procedimentos resultam numa inerente oscilação do teor de oxigênio na mistura reacional, a qual é minimizada pela presença do óxido de cério no sistema. A função do  $CeO_2$  é fornecer oxigênio da sua própria rede cristalina, quando a mistura está rica, ou seja, com falta de  $O_2$ , sendo este óxido posteriormente re-oxidado, quando a mistura se encontra em condições pobres, ou seja, com excesso de  $O_2$  [16].

No caso do  $\text{CeO}_2$ , foi mostrado que o efeito máximo da estabilização térmica da  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  é alcançado quando seu teor é de 5% p/p [17]. Entretanto, essa alteração causa apenas pequenas mudanças nas áreas superficiais calculadas pelo método BET, quando é adicionado  $\text{CeO}_2$  à  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , segundo Morterra et al. [18,19].

Uma explicação possível pode ser dada pela observação recente de que a estabilização muito eficiente de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pela adição de  $\text{CeO}_2$  é conseguida sob condições redutoras, quando comparadas às oxidantes, devido à formação de  $\text{CeAlO}_3$ . Aparentemente, o efeito da estabilização é mais pronunciado desde que as espécies dispersas de  $\text{Ce}^{3+}$  estejam presentes na superfície de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . A presença de tal espécie tem sido detectada por muito tempo em  $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , quando baixos teores de  $\text{CeO}_2$  são empregados [20,21]. Sob circunstâncias oxidantes à alta temperatura, pode ocorrer a re-oxidação parcial dos sítios de  $\text{Ce}^{3+}$  com a formação das partículas  $\text{CeO}_2$ , que tendem a aglomerar e crescer sobre a superfície de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , tornando a estabilização ineficaz. O uso de  $\text{ZrO}_2$  foi relatado também para estabilizar eficazmente  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  em altas temperaturas [15]. Neste caso, entretanto, a estabilização de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  parece ser relacionada à habilidade de propagação do  $\text{ZrO}_2$  preferencialmente na  $\text{Al}_2\text{O}_3$  do que na formação de óxidos mistos [22].

A eficácia do  $\text{ZrO}_2$  em melhorar a estabilidade térmica da superfície do  $\text{Al}_2\text{O}_3$  parece tão notável que áreas superficiais tão elevadas quanto  $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  foram observadas mesmo após calcinação à  $1200^\circ\text{C}$ . É interessante observar que o  $\text{ZrO}_2$  parece ser mais eficaz do que  $\text{CeO}_2$  na estabilização do  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Consistentemente,  $\text{ZrO}_2$  e os óxidos mistos  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  tornam a alumina mais estável, quando comparados aos sistemas com altos teores de  $\text{CeO}_2$  [14].

Os efeitos benéficos de formulações contendo  $\text{CeO}_2$  nos desempenhos de TWC são reconhecidos há muito tempo [23]. Muitos efeitos promocionais diferentes foram atribuídos a este componente, tais como:

- Promover a dispersão dos metais nobres;

- Aumentar a estabilidade térmica do  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;
- Favorecer a atividade catalítica nos locais de interface do metal-suporte;
- Promover por meio da oxidação a remoção do CO, empregando o oxigênio do retículo cristalino;
- Armazenar e liberar oxigênio no caso de misturas pobres e ricas, respectivamente.

Entre os papéis diferentes do  $\text{CeO}_2$  em TWCs, o processo armazenagem-liberação de oxigênio (OSC) é certamente o mais importante, ao menos do ponto de vista tecnológico. De fato, como acima discutido, a tecnologia em que se baseia a Legislação dos EUA consiste na monitoração da eficiência do OSC. Isto é devido ao fato de existir uma relação direta entre a atividade de TWC e os desempenhos do OSC [24]. Por este motivo, é importante discutir a estabilidade térmica e a propriedades do OSC dos óxidos mistos  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ , apesar de ocorrer uma variedade de fenômenos complexos sob as condições reais da exaustão, originadas principalmente pela interação dos materiais baseados nos metais nobres e  $\text{CeO}_2$ .

A razão principal para a introdução de óxidos mistos  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  no lugar de  $\text{CeO}_2$  é devido a sua estabilidade térmica mais elevada, como exemplificado na Figura 3, que mostra OSC e a área superficial dos óxidos mistos  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  em função do teor de  $\text{CeO}_2$ .

Claramente, observa-se uma melhoria importante do OSC e da área superficial assim que ocorre introdução de  $\text{ZrO}_2$  no retículo  $\text{CeO}_2$ .

Em princípio, parece haver uma indicação direta na Figura 3 que as composições ricas de  $\text{CeO}_2$  (ao redor 60-70 mol%) são os promotores mais eficazes do OSC para serem utilizados no TWC.

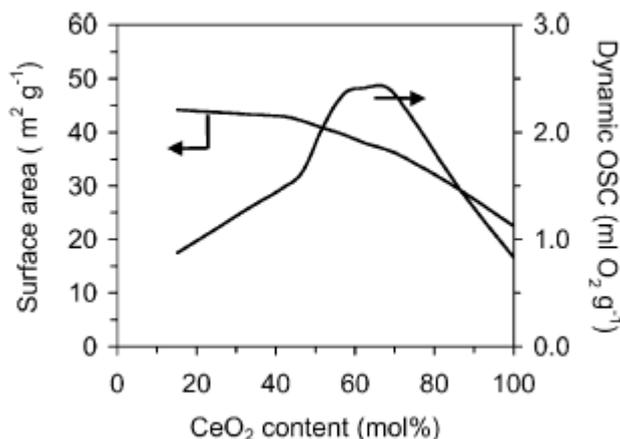


FIGURA 3 - Efeito do teor de CeO<sub>2</sub> na estabilidade da área superficial e dinâmica OSC de CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> após calcinação a 900 °C. OSC foi medido a 400 °C injetando alternativamente 2,5% O<sub>2</sub> em He e 5% de CO em He no catalisador [6].

#### 2.1.4 DESATIVAÇÃO DOS CATALISADORES

O envelhecimento ou desativação é um fenômeno inerente a todos os catalisadores utilizados em processos químicos. No caso dos catalisadores automotivos, sua redução da atividade catalítica é um processo complexo que envolve várias modalidades básicas de desativação, sendo essas de natureza térmica, química e mecânica. Destas modalidades, as desativações térmicas e químicas são consideradas as mais relevantes [25].

A interação entre os contaminantes presentes no combustível ou no motor com a superfície do catalisador provoca a desativação química do mesmo. Neste contexto, destacam-se como as mais relevantes, as desativações referentes ao enxofre presente na gasolina e a proveniente de aditivos do óleo lubrificante [25].

Toda a gasolina comercialmente produzida contém compostos organossulfurados em concentrações que podem atingir até 1000 ppm. Durante a combustão, estes compostos são convertidos a SO<sub>2</sub> e a SO<sub>3</sub> que podem reagir com o suporte ou com os sítios ativos, tornando o catalisador menos ativo ou completamente inativo [25].

O  $\text{SO}_3$  formado pode interagir na superfície da alumina, gerando sulfato de alumínio, provocando alterações em sua área superficial e levando à desativação do catalisador. Além disso, o  $\text{SO}_3$  pode reagir com o óxido de cério e outros óxidos de terras raras.

#### **2.1.4.1 DESATIVAÇÃO TÉRMICA**

A exposição a altas temperaturas, resultantes do mau funcionamento dos motores, pode ocasionar uma série de alterações nos catalisadores automotivos. Essas alterações podem ocorrer com a alumina, com os metais nobres, óxidos e também com a cordierita que se transforma em mulita. Estes fenômenos podem ser devido aos processos de sinterização e reações entre os elementos constituintes dos catalisadores automotivos [26].

Pode-se considerar que a sinterização de Metais Nobres (MN), conduzindo à diminuição do número de locais ativos, é um dos principais meios de desativação dos TWCs. Entretanto, existem outras possibilidades que podem contribuir para esta finalidade: (i) Sinterização dos elementos que possibilitam o OSC, conduzindo à perda deste processo, possivelmente, ao encapsulamento dos MN; (ii) Sinterização da alumina e, mais importante, desativação do Rh devido à difusão de  $\text{Rh}^{3+}$  para o retículo da alumina. A compreensão da importância relativa dos fenômenos diferentes de desativação térmica é difícil devido à variabilidade dos métodos, das condições de reação, da preparação de TWC, etc.. Por exemplo, quando os MN são suportados em óxidos mistos  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  e envelhecidos em altas temperaturas sob circunstâncias redox, ocorre o encapsulamento do Pd e Rh dentro dos poros da alumina, sendo que para a Pt isto não ocorre [6].

No processo de sinterização, as aluminas de transição, a partir de  $850\text{ }^\circ\text{C}$ , se desidratam, sofrendo transformações de fase, que provocam a diminuição da área superficial específica e da estrutura porosa. Exposições prolongadas acima de  $1000^\circ\text{C}$  geram o enfraquecimento da adesão da camada de alumina com relação à estrutura cerâmica, que pode ocasionar a separação dos componentes do catalisador e também o encapsulamento dos materiais ativos.

A utilização de alguns elementos dentro da estrutura da alumina, como o La ou o próprio Ce, serve para retardar o processo de sinterização [26].

A exposição a altas temperaturas na presença de vapor de água promove também o crescimento dos cristais de metal nobre, resultando em perda de área ativa e na queda da performance do catalisador [26].

Tem sido observado que adição de Ce e La a estes sistemas também contribui para a diminuição da velocidade de sinterização dos metais nobres. Esses elementos não alteraram os mecanismos deste processo, mas somente retardam sua velocidade. A ação destes elementos terras raras ainda não é clara, mas, considera-se que eles inibem a difusão superficial dos agregados metálicos nos micro-domínios onde estes estabilizadores se encontram localizados [26].

Outro importante aspecto a ser considerado é que a exposição a altas temperaturas acarreta o crescimento dos cristais de  $\text{CeO}_2$ , resultando na diminuição da área superficial específica do  $\text{CeO}_2$ . Assim ocorre a diminuição da interação metal nobre- $\text{CeO}_2$  ocasionando maior dificuldade na oscilação do Ce entre seus graus de oxidação e, conseqüentemente, nos processos de armazenamento e liberação de oxigênio.

A exposição a altas temperaturas promove, também, uma série de reações indesejáveis entre os elementos constituintes dos catalisadores. O níquel, por exemplo, que é empregado como retentor de enxofre, na presença de combustíveis com alto teor de S, reage com a alumina formando o aluminato de níquel. O  $\text{CeO}_2$  pode formar o aluminato de cério, o qual não é capaz de armazenar  $\text{O}_2$  [26].

Outro exemplo é a possibilidade de formação de ligas, entre a platina ou o paládio e o ródio. A exposição a altas temperaturas, em condições oxidantes, pode ocasionar a oxidação do Rh nos sistemas Pt/Rh e do Pd nos catalisadores Pd/Rh, com a formação de  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  e PdO, respectivamente. Alguns autores citam estas reações como o mais importante fator de degradação térmica relacionada aos metais nobres [26].

#### 2.1.4.2 DESATIVAÇÃO QUÍMICA

O mecanismo da desativação química é pouco compreendido. Sabe-se que os principais contaminantes são P, Ca, S, Pb e o Zn (P, Ca e Zn se originam dos óleos lubrificantes e o Pb e S do combustível). Estes estudos exigem atualização e revisão das informações constantes pelo fato da natureza e as composições dos catalisadores e do combustível estarem sujeitas às modificações freqüentes [27].

Os metais nobres são sensíveis ao envenenamento por compostos sulfurados. A influência do S, na redução dos NOX é mais relevante no caso dos catalisadores de Pt e Pd do que para os de Rh. A oxidação do propeno e do monóxido de carbono é inibida pelo dióxido de enxofre. Por outro lado, a oxidação do propano ocorre na presença de SO<sub>2</sub> [28]. A presença de enxofre resulta numa maior diminuição da conversão dos óxidos de nitrogênio (NOx) do que a dos hidrocarbonetos (HC) e monóxido de carbono (CO) [29].

Acima de 400-450°C, a inibição da oxidação dos hidrocarbonetos olefínicos e do CO pelo SO<sub>2</sub> nos gases de exaustão é fraca, em contraste com o comportamento dos óxidos à base de metais dos catalisadores, que são fortemente inibidos pelo SO<sub>2</sub> nesta faixa de temperatura. Embora pareça estranho, o SO<sub>2</sub> promove a oxidação de hidrocarbonetos saturados pela Platina. Os metais preciosos favorecem a reação de oxidação do SO<sub>2</sub> à SO<sub>3</sub>, uma reação indesejável, na ordem Pt > Pd > Rh. [30].

O enxofre, presente em todos os combustíveis fósseis, é um contaminante que afeta fortemente o cério, mesmo em concentrações de 5-20 ppm de SO<sub>2</sub> nas emissões automotivas.

Há evidências consideráveis de envenenamento do catalisador devido primeiramente às interações com o cério e ao efeito que estas interações provocam na capacidade de armazenamento de oxigênio (Oxygen Storage Capacity - OSC) [31]. Por exemplo, Beck et al. relataram que 5 ppm de SO<sub>2</sub> nos gases de exaustão, correspondente à 75 ppm de enxofre no combustível, altera o OSC de um catalisador envelhecido por um fator de 2 [32]. As perdas

similares no OSC devido ao envenenamento do enxofre foram relatadas por Gandhi e colaboradores [33,34]. Devido ao efeito do enxofre no OSC, sua avaliação, que é medida por sensores de oxigênio, tornou-se um procedimento requerido no monitoramento do desempenho de catalisadores de acordo com as normas federais dos ESTADOS UNIDOS [32, 33,34].

Além do enxofre, a desativação química do catalisador devido ao fósforo merece destaque. Este elemento, oriundo de óleos lubrificantes, deposita-se sobre o catalisador, geralmente como um filme de  $P_2O_5$  ou polimeriza na superfície da alumina. Ambos os processos levam à desativação, pelo bloqueio dos poros do suporte, dificultando o acesso das moléculas reagentes aos sítios metálicos ativos. Alguns estudos também apontaram o silício, outro elemento proveniente de alguns óleos lubrificantes, como veneno desses sistemas [35].

#### **2.1.4..3 DESATIVAÇÃO MECÂNICA**

Esta desativação ocorre devido principalmente à acumulação de contaminantes inorgânicos na forma de fuligem na superfície ativa do catalisador. Uma das principais causas ocorre durante a partida do veículo a frio, quando há geração de 80 a 90% das emissões de hidrocarbonetos. Durante esse período, o motor funciona com uma mistura rica emitindo, além de particulados, altas concentrações de CO e de hidrocarbonetos. Infelizmente, o catalisador se encontra nesse intervalo abaixo da temperatura mínima de funcionamento (aproximadamente  $400^{\circ}C$ ). Portanto, nessas condições, os poluentes contaminam a superfície do catalisador antes que ele possa entrar em funcionamento [30,7].

Os contaminantes mais prejudiciais são aqueles que originam do óleo de motor e do combustível. A maioria dos óleos lubrificantes usados em motor contém aditivos projetados para melhorar propriedades como a lubricidade, a detergência, a resistência à oxidação e a viscosidade.

Com relação a esses óleos, os principais elementos que causam a deterioração de catalisadores automotivos são o fósforo e zinco e cálcio. Os

dois primeiros são derivados do dialquil ditiofosfato de zinco (ZDDP), um aditivo do óleo usado para reduzir o desgaste por atrito do motor e a oxidação do óleo. Já o cálcio é proveniente de uma substância detergente. Esses elementos depositam-se sobre o material catalítico, bloqueiam a atuação do catalisador, reduzindo sua durabilidade [3].

Outros contaminantes possíveis que se originam do óleo de motor são bário, magnésio e boro. Os materiais utilizados na fabricação de componentes do motor e do próprio sistema de exaustão podem também originar contaminantes prejudiciais como ferro, cobre, níquel e cromo. O ferro é a substância mais comum encontrada na composição química nos componentes dos motores; níquel e cromo são geralmente componentes usados para fabricar materiais resistentes a altas temperaturas, tais como as peças de motor e do próprio sistema de exaustão; o cobre pode se originar dos rolamentos de motor ou nas linhas de cobre usadas para a injeção do ar [3].

## **2.2 – DISPERSÕES COLOIDAIS E FILMES FINOS**

A ciência dos colóides estuda os sistemas em que um ou mais dos componentes têm pelo menos uma dimensão dentro da escala de nanômetro ( $10^{-9}\text{m}$ ) à micrômetro ( $10^{-6}\text{m}$ ), isto é, se restringe principalmente aos sistemas que contêm moléculas grandes e/ou partículas pequenas. O adjetivo “microeterogêneo” fornece uma descrição apropriada da maioria de sistemas coloidais. Não há, entretanto, nenhuma distinção clara entre sistemas coloidais e não-coloidais, notadamente nas proximidades do limite superior das dimensões dos colóides [36].

As dispersões coloidais fazem parte de um tipo de sistema coloidal, que tem a propriedade de ser termodinamicamente instável. Os sóis, dos quais as dispersões de alumina fazem parte, consistem em uma subdivisão das dispersões coloidais em que o meio de dispersão é líquido e o meio disperso (colóide) é sólido [36]. A instabilidade termodinâmica dos sóis depende basicamente de dois fatores: a concentração de eletrólitos no meio de dispersão e o pH. O comportamento das partículas de alumina em um meio de

dispersão é explicado pelas teorias da Dupla Camada e DLVO (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek).

### **2.2.1 – ESTABILIDADE DOS SÓIS [36,37]**

Grande parte das substâncias, quando em contato com um meio polar, principalmente o aquoso, tendem a adquirir uma carga elétrica superficial. Essa superfície carregada influencia a distribuição no meio polar dos íons próximos a ela. Ocorre atração para a superfície dos íons de carga oposta (contra-íons) e repulsão para longe dos íons de carga de mesmo sinal (co-íons). Esse fato, associado à agitação térmica existente no meio, causa a formação de uma dupla camada elétrica, composta por duas partes: uma superfície carregada e um meio polar em que se distribuem, de maneira difusa, contra-íons (em maior quantidade na região próxima à superfície) e co-íons.

Portanto, a teoria da dupla camada elétrica aborda a intensidade dos potenciais elétricos, que ocorrem na superfície carregada, em função da distribuição de íons. Isso permite compreender muitas observações experimentais associadas às propriedades eletrocinéticas e estabilidade das dispersões coloidais com partículas carregadas.

### **2.2.2 - A ORIGEM DAS CARGAS NAS SUPERFÍCIES [36,38]**

#### **(1) IONIZAÇÃO**

Algumas macromoléculas, como as proteínas, podem adquirir cargas elétricas devido à ionização de grupos carboxila e amino, formando íons  $\text{COO}^-$  e  $\text{NH}_3^+$ , respectivamente. A carga elétrica total, obtida em consequência da ionização desses grupos, depende notadamente do pH da solução. Quando o pH for baixo, irá predominar na proteína cargas positivas. Caso contrário, as cargas serão negativas. O pH no qual a carga total (e mobilidade eletroforética) é nula é denominado de ponto isoelétrico (Figura 4).

## (2) ADSORÇÃO DE ÍONS NA SUPERFÍCIE DA PARTÍCULA

A adsorção iônica pode ser positiva ou negativa em virtude da adsorção desigual de íons de carga de sinal contrário. Geralmente, superfícies em meios aquosos tendem a adquirir com mais freqüência carga negativa preferencialmente. A explicação para isso é que, como regra geral, os cátions se apresentam mais hidratados, tendendo a permanecer mais no meio aquoso. Já os ânions, menos hidratados, são mais facilmente adsorvidos.

A adsorção preferencial negativa dos íons hidroxila, em comparação com os íons hidrogênio, pode ser mostrada através de uma curva de mobilidade eletroforética (Figura 4). A magnitude da mobilidade eletroforética de partículas inertes, como gotículas de hidrocarbonetos (cerca de 0 a  $-6 \times 10^{-8} \text{m}^2 \text{s}^{-1} \text{V}^{-1}$ ), é comparável a de íons simples (por exemplo,  $-7,8 \times 10^{-8} \text{m}^2 \text{s}^{-1} \text{V}^{-1}$  para íons  $\text{Cl}^-$  em diluição infinita em meio aquoso a  $25^\circ\text{C}$ ).

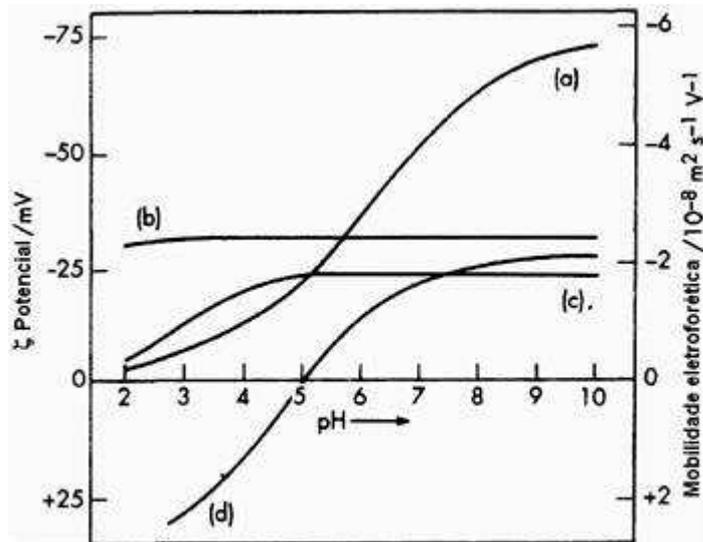


Figura 4 - Potenciais zeta relativos às partículas de diferente caráter ionogênico. (a) gotículas de óleos parafínicos, (b) partículas de látex, (c) ácido arábico em gotículas de óleo e (d) albumina em gotículas de óleo.

### (3) REAÇÃO QUÍMICA ENTRE A SUPERFÍCIE DA PARTÍCULA E O MEIO LÍQUIDO, ALTERANDO SUA COMPOSIÇÃO SUPERFICIAL

A carga em uma superfície hidratada de uma partícula pura do óxido dispersa na água é determinada por sua reação com os íons de  $\text{H}_3\text{O}^+$  ou de  $\text{OH}^-$  (Figura 5). A adição de íons de  $\text{H}_3\text{O}^+$  reduzirá o pH, tornando a superfície protonada e, conseqüentemente, carregada positivamente. A adição de íons do  $\text{OH}^-$  removerá o hidrogênio da superfície e produzirá uma carga superficial negativa. Íons, cuja concentração é capaz de afetar a carga superficial de uma partícula e, conseqüentemente, seu potencial elétrico, são chamados de *íons determinantes do potencial*. Os íons  $\text{H}_3\text{O}^+$  e  $\text{OH}^-$ , como mostrado, são determinantes do potencial de sós de óxidos e hidróxidos de metais.

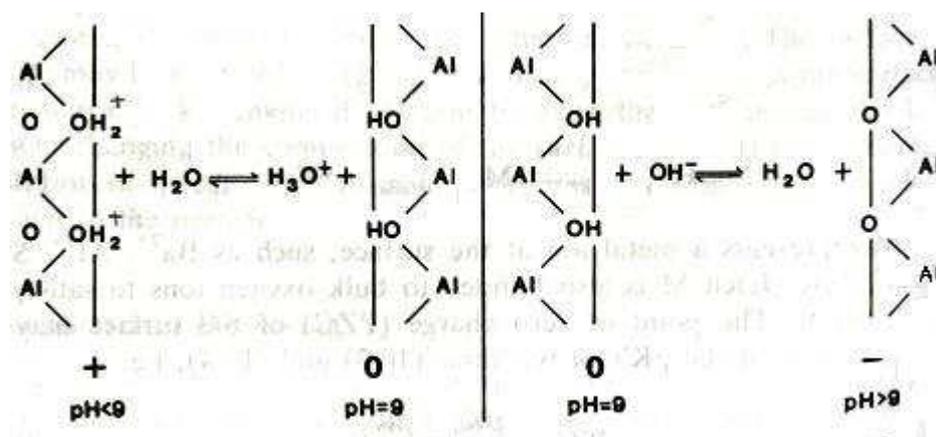


Figura 5 - Reação da superfície hidratada da alumina com  $\text{H}_3\text{O}^+$  ou  $\text{OH}^-$

#### 2.2.3 - A DUPLA CAMADA ELÉTRICA [36,37,38]

Como mostrado na Figura 6, a dupla camada elétrica consiste em duas regiões ao redor de uma partícula dispersa em um meio líquido. Uma região é formada por íons adsorvidos em sua superfície e a outra, denominada de camada difusa, é formada pela predominância de íons de carga contrária (contra-íons) aos da superfície, sendo que a repulsão eletrostática dos contra-íons é superada pelas forças atrativas dos adsorvidos na superfície da partícula. Além

da influência das forças elétricas na distribuição dos íons da camada difusa, deve-se considerar também o movimento térmico.

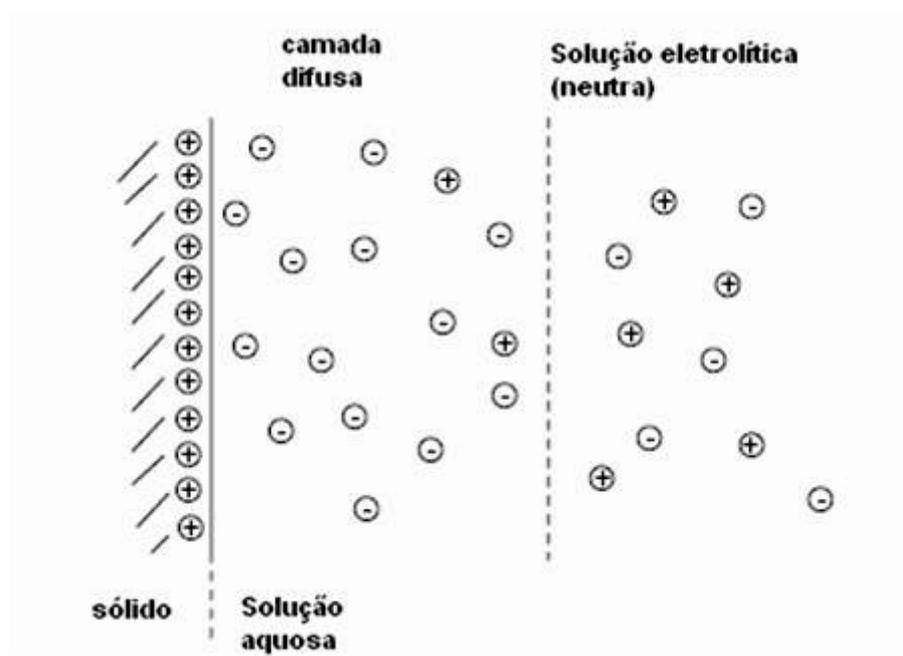


Figura 6 - A dupla camada elétrica em solução aquosa com eletrólitos.

A abordagem teórica da dupla camada elétrica, quando comparada aos resultados experimentais, apresenta dificuldades para explicá-los do ponto de vista quantitativo, principalmente quando se trata da camada difusa. O tratamento matemático mais aceito para explicar o comportamento da camada difusa é o elaborado por Gouy (1910) e Chapman (1913), cujo modelo apresenta duas características principais:

1. A dupla camada elétrica é influenciada pelo solvente apenas pela sua constante dielétrica, que tem o mesmo valor em toda camada difusa;
2. Considera-se para estudo um eletrólito isolado simétrico de carga  $z$ . Essa suposição facilita as derivações sem muita perda de exatidão, já que a carga do co-íon não influencia significativamente. Seja  $\psi_0$  o potencial elétrico numa superfície plana e  $\psi$  o potencial elétrico a uma distância  $x$  dessa superfície na solução. Supondo uma superfície carregada positivamente, como mostra a Figura 7, e aplicando a

distribuição de Boltzmann, por dedução matemática e fazendo uso de algumas simplificações, chega-se à seguinte expressão matemática da teoria:

$$\psi = \psi_0 \exp[-\kappa x] \quad (6)$$

Conforme mostra a Figura 8, para potenciais menores, ocorre um decréscimo exponencial à medida que aumenta a distância de uma superfície carregada.

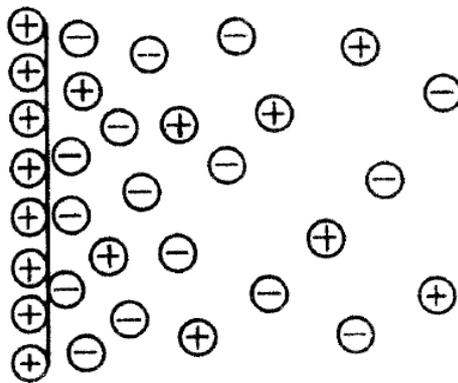


Figura 7 – Partícula com superfície carregada positivamente em uma solução eletrolítica

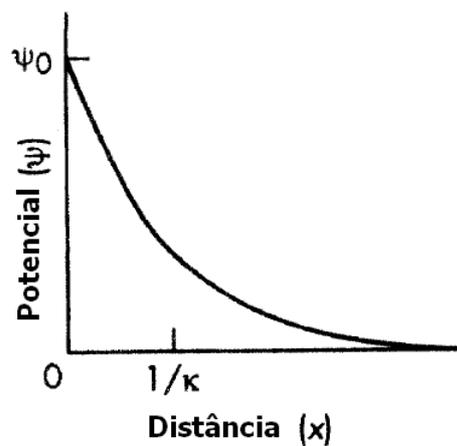


Figura 8 – Variação do potencial elétrico em função da distância da superfície carregada positivamente de uma partícula

Para potenciais baixos, a relação entre  $\psi_0$  e  $\kappa$  é dada pela equação da densidade de carga superficial, cuja expressão matemática é:

$$\sigma_0 = \epsilon \kappa \psi_0 \quad (7)$$

Através dessa relação, pode-se concluir que o potencial  $\psi_0$  depende da densidade superficial de carga  $\sigma_0$  e da composição iônica do meio (por intermédio de  $\kappa$ ). Usualmente a grandeza  $1/\kappa$  é denominada de “espessura da dupla camada”.

Em uma solução aquosa de um eletrólito simétrico a 25°C, o valor de  $\kappa$  é dado pela equação simplificada:

$$\kappa = 0.329 \times 10^{10} \left( \frac{cz^2}{\text{mol dm}^{-3}} \right)^{\frac{1}{2}} \text{ m}^{-1} \quad (8)$$

Essa equação mostra a dependência da espessura da dupla camada com a concentração do eletrólito.

Stern (1924) propôs um modelo em que a dupla camada é formada por duas partes separadas por um plano (o plano Stern), localizado a uma distância da superfície igual ao raio do íon hidratado. Considerou também a possibilidade de adsorção iônica específica. Segundo este modelo, íons adsorvidos especificamente se localizam entre a superfície e o plano de Stern. Íons cujos centros se localizam além desse plano estão situados na parte difusa da dupla camada, para a qual se considera válida a teoria de Gouy-Chapman, descrita anteriormente, substituindo-se  $\psi_0$  por  $\psi_d$  (potencial de Stern). O potencial varia de  $\psi_0$  para  $\psi_d$  na camada de Stern e decresce de  $\psi_d$  até zero na dupla camada difusa (Figura 9).

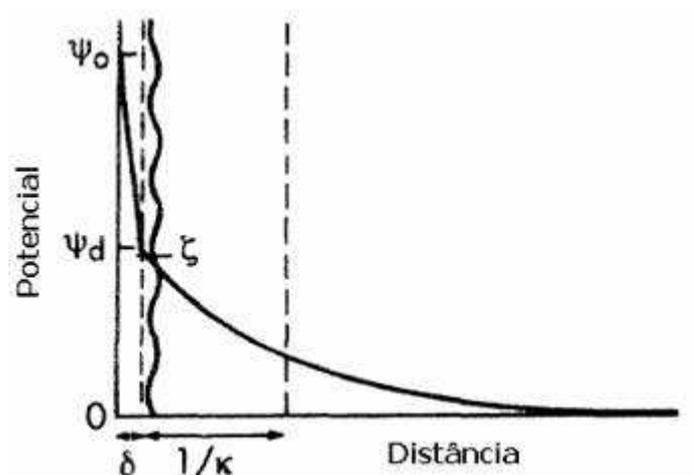


Figura 9 – Representação esquemática da dupla camada elétrica de acordo com a Teoria de Stern

#### 2.2.2.4 - POTENCIAL ZETA [36,37]

O valor do potencial de Stern pode ser determinado a partir da medida da mobilidade eletroforética de um sol, quando submetido a um campo elétrico (eletroforese). Essa propriedade eletrocinética depende do potencial na superfície de cisalhamento entre a superfície carregada e a solução eletrolítica. Esse potencial é denominado de *potencial eletrocinético* ou *potencial zeta* ( $\zeta$ ) e é calculado a partir da mobilidade eletroforética, utilizando a equação de Henry.

$$U_e = \frac{2\varepsilon\zeta f(ka)}{3\eta} \quad (9)$$

**U<sub>e</sub>** - Mobilidade eletroforética

**ε** - Constante dielétrica do meio

**ζ** - Potencial zeta

**f (ka)** - Função de Henry (as mais usadas frequentemente são as aproximações de Huckel e de Smoluchowski de 1 e de 1.5, respectivamente)

**η** - Viscosidade do solvente

Devido à dificuldade da localização do plano de cisalhamento (região cuja viscosidade varia bruscamente) e apesar de  $\zeta$  ser um pouco menor que  $\Psi_d$ , experimentalmente os dois valores são considerados iguais (Figura 9). As evidências experimentais, em sua grande maioria, comprovam que o erro causado devido a essa aproximação é geralmente pequeno, especialmente em superfícies lióforas.

### **2.2.5 - SÓIS LIÓFOROS [36,37]**

Considera-se que sóis lióforos são, supondo condições ideais, completamente estabilizados por interações elétricas das duplas camadas. Experimentalmente, entretanto, nota-se que a solvatação também pode influir na estabilidade.

Os eletrólitos, ao contrário, mesmo em pequenas quantidades, quando adicionados podem desestabilizá-los, causando sua floculação. Essa é uma propriedade característica dos sóis lióforos, entre os quais se incluem os de alumina.

A adição do eletrólito causa uma compressão das partes difusas das duplas camadas ao redor das partículas, levando à floculação do sol quando o alcance das forças repulsivas das duplas camadas tiver diminuído o suficiente para que a aproximação entre as partículas seja predominada pelas forças de van der Waals.

A concentração mínima de um eletrólito inerte, necessária para causar a floculação de um sol lióforo, depende significativamente da carga elétrica dos contra-íons. Por outro lado, é praticamente independente da natureza específica dos vários íons, carga dos co-íons e da concentração do sol, sendo influenciada apenas levemente pela natureza do sol. Schulze and Hardy, entre 1882-1990, estabeleceram essas regras, as quais são ilustradas na Tabela 1.

**Tabela 1** - Concentrações críticas de Floculação ( $\text{mmols/dm}^3$ ) para sóis hidrófobos

<i>As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (-ve sol)</i>		<i>AgI (-ve sol)</i>		<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (+ve sol)</i>	
LiCl	58	LiNO <sub>3</sub>	165	NaCl	43.5
NaCl	51	NaNO <sub>3</sub>	140	KCl	46
KCl	49.5	KNO <sub>3</sub>	136	KNO <sub>3</sub>	60
KNO <sub>3</sub>	50	RbNO <sub>3</sub>	126		
K acetate	110	AgNO <sub>3</sub>	0.01)		
CaCl <sub>2</sub>	0.65	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2.40	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.30
MgCl <sub>2</sub>	0.72	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2.60	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.63
MgSO <sub>4</sub>	0.81	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2.43	K <sub>2</sub> oxalate	0.69
AlCl <sub>3</sub>	0.093	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.067	K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	0.08
½Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0.096	La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.069		
Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.095	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.69		

### 2.2.6 - TEORIA DLVO [36,37, 38]

As propriedades das dispersões coloidais estáveis dependem acentuadamente da natureza da dispersão, que por sua vez, é determinada em grande parte pelas interações entre as partículas do meio. Portanto, o conhecimento das interações entre as partículas dispersas é um aspecto importante para a compreensão da estabilidade das dispersões coloidais. As partículas em uma solução eletrolítica, ao adquirirem uma carga na superfície, tornam-se cercadas por uma nuvem difusa dos íons do eletrólito. Esta nuvem irá determinar as interações entre as partículas quando estiverem próximas entre si.

Duas forças opostas estarão atuando:

- Uma força atrativa de van der Waals;
- Uma força repulsiva formada devido à sobreposição das nuvens de íons da dupla camada.

O resultado da ação destas duas forças determinará se as partículas coloidais se unirão, tornando a dispersão instável, ou se haverá repulsão, favorecendo

sua estabilização. A teoria da estabilidade de sistemas coloidais nestes termos é conhecida como a teoria de DLVO.

A energia total de interação é obtida por meio da soma das energias de atração e repulsão, como mostra a Figura 10.

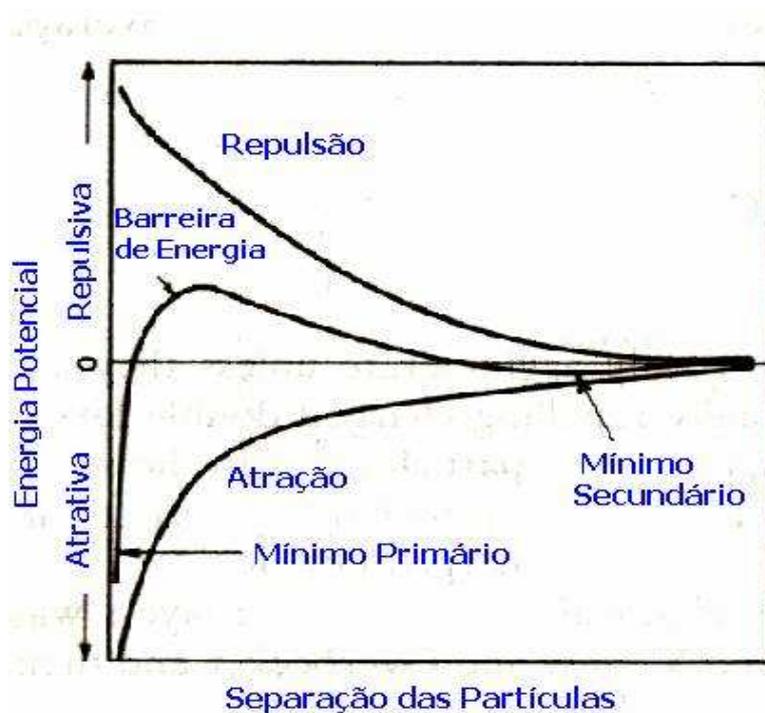


Figura 10 – Curvas de energia potencial

A curva resultante da interação entre as forças repulsivas e atrativas (barreira de energia) permite avaliar a estabilidade da dispersão.

Havendo predominância das forças repulsivas, as partículas apresentarão uma tendência à defloculação. Se predominarem as forças atrativas, elas tenderão a uma floculação. No caso das forças atrativas serem fracas, a floculação poderá resultar no mínimo secundário, onde a energia de coesão das partículas é baixa, permitindo que o processo seja reversível.

A energia total de interação também é fortemente influenciada pela força iônica da solução. O aumento da concentração de eletrólitos exerce um efeito na

compressão da dupla camada elétrica causando uma diminuição na repulsão entre as partículas. Conseqüentemente, quanto maior a quantidade de íons e o valor da carga do contra-íon menor será a barreira de energia que impede a floculação, conforme mostrado na Figura 11.

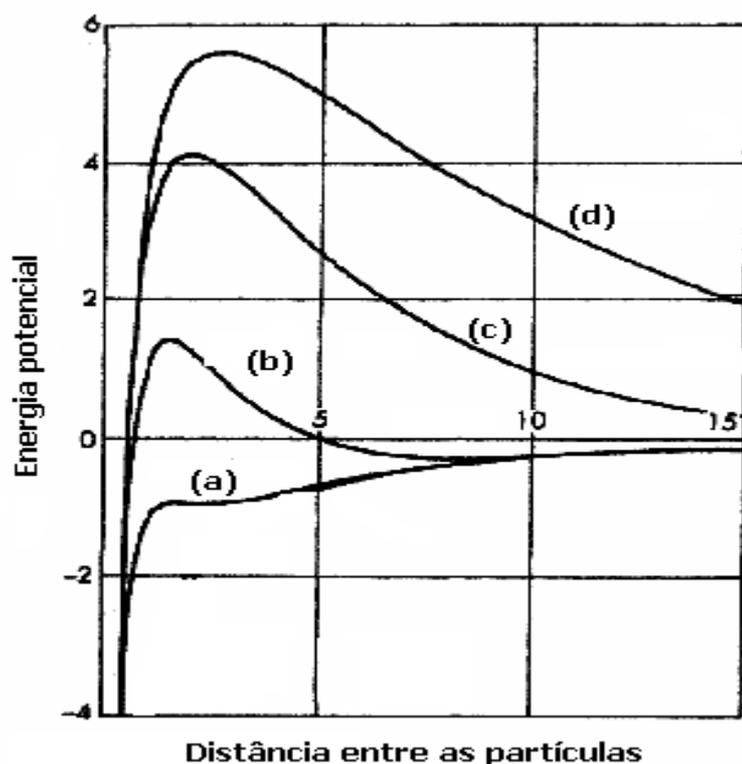


Figura 11- Influência da espessura da dupla camada na energia potencial em função da distância ente as partículas. A espesura da dupla camada aumenta de "a" para "d"

### 2.2.7 – MECANISMOS DE ESTABILIZAÇÃO DOS SÓIS [39]

A estabilização dos sóis se deve a dois mecanismos: Repulsão Eletrostática e Repulsão Estérica.

A repulsão eletrostática (Figura 12) ocorre devido à presença da dupla camada elétrica na partícula. Como na nuvem eletrônica da camada difusa as partículas predominam as mesmas cargas elétricas, as forças eletrostáticas impedem a aproximação entre elas.

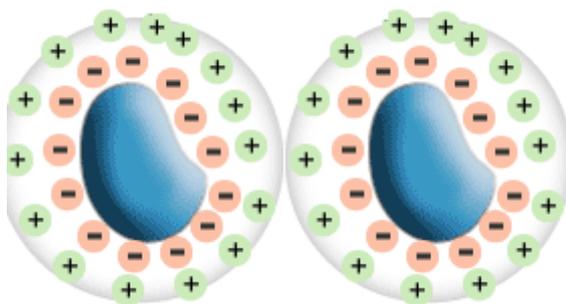


Figura 12- Repulsão eletrostática entre partículas coloidais

Com relação à repulsão estérica (Figura 13), a natureza da estabilização deve-se à adsorção pelo colóide de moléculas de um polímero, que impede fisicamente a aproximação das partículas a uma distância que favoreça a atuação das forças de van der Waals, evitando assim a floculação.

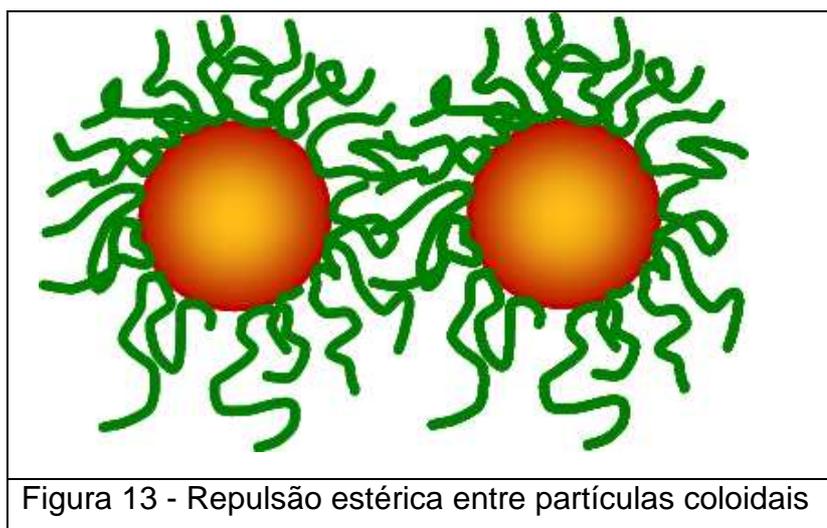


Figura 13 - Repulsão estérica entre partículas coloidais

A estabilização estérica pode ser explicada também segundo a teoria DLVO, conforme mostra a Figura 14. No caso (a), sem dispersante polimérico, a energia devido à repulsão estérica é insuficiente para superar as forças atrativas de van der Waals, ocorrendo a floculação da dispersão devido a energia potencial resultante ser negativa. Já no caso (b), com dispersante polimérico, ocorre o contrário, permanecendo a dispersão defloculada.

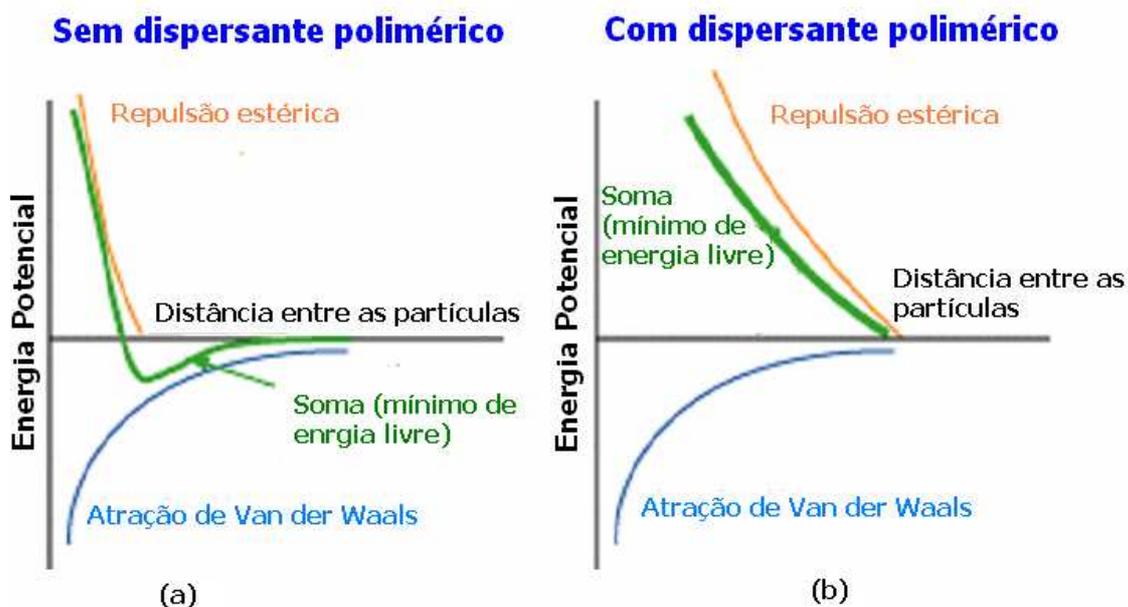


Figura 14 – Repulsão estérica segundo a teoria DLVO. (a) Sem dispersante polimérico. (b) Com dispersante polimérico

Como será mostrado a seguir, os mecanismos de dispersão coloidal, bem como as teorias da dupla camada e DLVO, possibilitam o estudo dos efeitos do pH e da concentração do eletrólito no comportamento das dispersões de alumina em meio aquoso através de medidas do potencial zeta, viscosidade, tamanho das partículas, etc.

### 2.2.8 – COMPORTAMENTO DAS DISPERSÕES COLOIDAIS DE ALUMINA [40, 41, 42]

A união entre as partículas, pelo processo de crescimento e agregação, pode levar à desestabilização da dispersão coloidal (sol), formando géis ou precipitados.

As partículas que constituem os sóis estão em constante movimento e submetidas a dois tipos de forças: forças atrativas de van der Waals e repulsivas de natureza eletrostática. As cargas superficiais das partículas dos sóis, geradas através da adsorção preferencial de íons ou moléculas, influenciam na estabilização da dispersão coloidal e, portanto, o pH e a adsorção de moléculas na superfície dessas partículas são fatores que podem controlar a estabilidade do sol.

Uma medida experimental muito utilizada para aferir a estabilidade das dispersões coloidais é o potencial zeta. Esse potencial nos dá uma idéia da carga elétrica adsorvida por tamanho de partícula e, conseqüentemente, permite mensurar a estabilidade da dispersão devido à repulsão eletrostática.

Se pH da dispersão coloidal (nesse caso de alumina) for ajustado para determinadas condições em que a carga elétrica superficial da partícula (ou a carga resultante) é zero, a partícula coloidal então não se moverá em um campo elétrico aplicado. Este ponto é denominado de **ponto isoelétrico (IEP)**. Portanto, o ponto isoelétrico é definido como o valor do pH de uma dispersão coloidal em que o potencial zeta é zero. Com relação à alumina coloidal, na ausência de dispersantes, esse valor fica ao redor de 9,1, como mostrado na Figura 15. Como no IEP há ausência de carga elétrica superficial no colóide, a dispersão torna-se instável ocorrendo sua floculação ou gelificação. Devido ao exposto, as dispersões tendem a se tornar mais estáveis em valores de pH mais distantes do IEP e, conseqüentemente, valores de potencial zeta mais afastados de zero.

Quando as partículas são dispersas em um meio aquoso, suas cargas superficiais são determinantes na influência do estado de dispersão ou de agregação. Essas cargas e a polaridade dependem, por sua vez, da variação do pH.

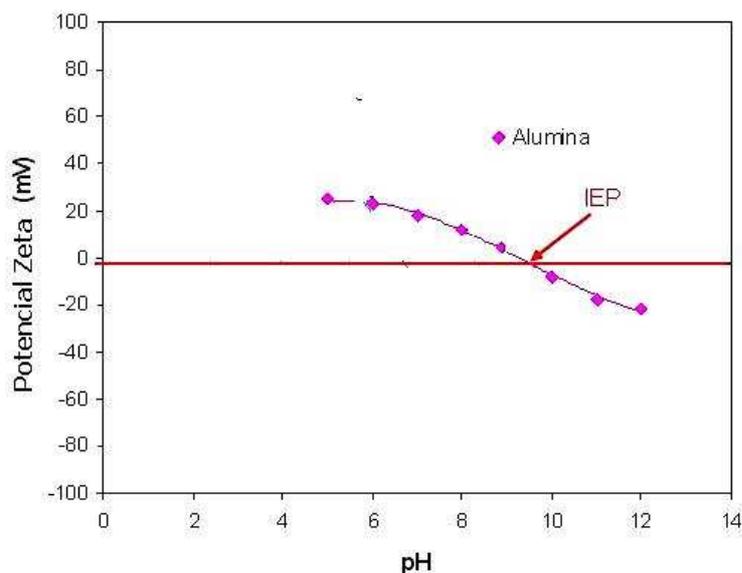


Figura 15 – Potencial zeta de uma dispersão coloidal da alumina em função do pH.

A Figura 16 mostra a dependência do diâmetro das partículas em função do pH para uma dispersão de alumina 5 % p/p na ausência de dispersantes. À medida que o pH aumenta, o tamanho aparente aumenta até um valor máximo em torno do pH 9,5, que é muito próximo do ponto isoelétrico.

Este aumento aparente no tamanho de partícula pode ser traduzido como uma aglomeração das mesmas, enquanto o potencial zeta diminui, tornando a repulsão eletrostática entre elas insuficiente para impedir a floculação.

Esse resultado é confirmado também pela variação da viscosidade, conforme mostrado na Figura 17. Quando o valor da densidade de carga superficial é elevado, a interação resultante entre as partículas é repulsiva e uma dispersão estável de baixa viscosidade é obtida. Caso contrário, a dispersão flocula quando o valor da densidade da carga de superficial é baixo.

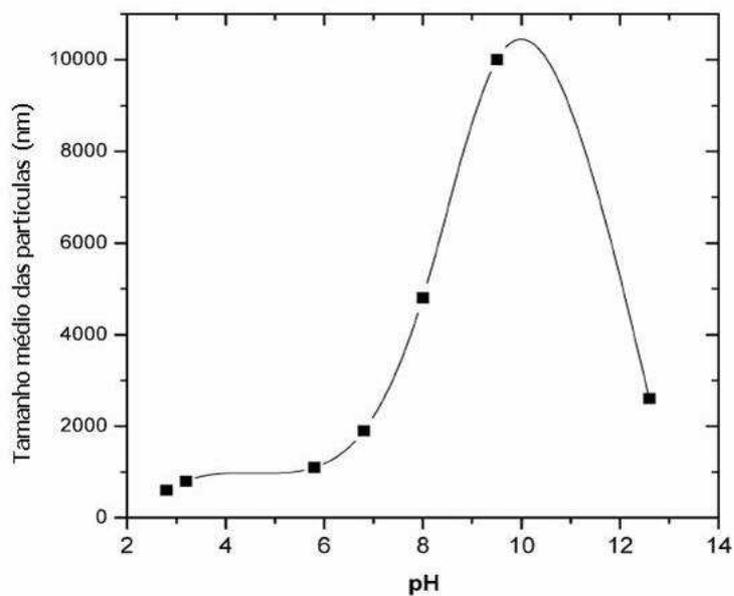


Figura 16 – Tamanho das partículas de uma dispersão coloidal da alumina em função do pH.

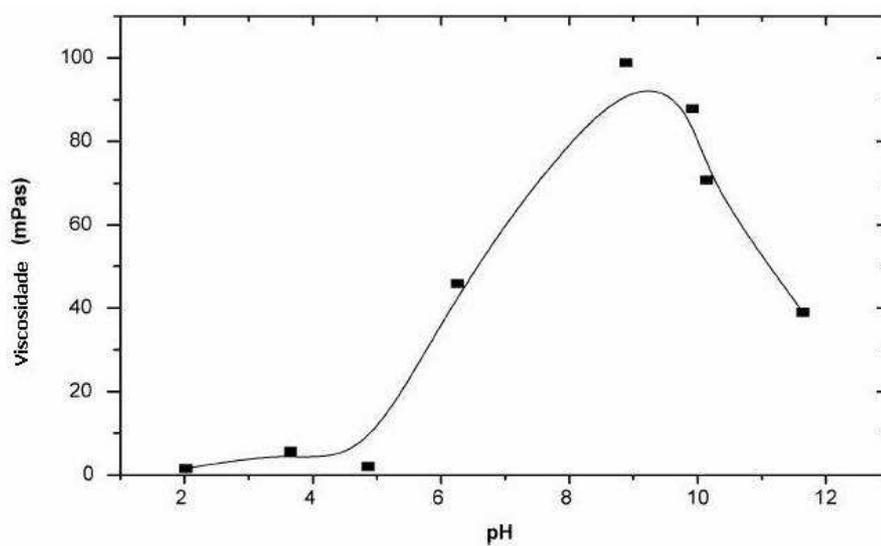


Figura 17 – Viscosidade de uma dispersão coloidal de alumina em função do pH.

Como já citado, a estabilização de uma dispersão pode ser feita por meio da repulsão de cargas iguais das partículas pela variação do pH. Entretanto, apenas o controle do pH pode não ser suficiente para a obtenção de uma dispersão homogênea e estável de alumina.

Normalmente, na prática, para estabilizar uma dispersão, utiliza-se também um estabilizante químico denominado de dispersante. Estes dispersantes podem atuar na superfície das partículas das seguintes formas:

- Modificando suas cargas superficiais e, conseqüentemente, suas forças eletrostáticas;
- Encobrendo as partículas com uma macromolécula, que impede fisicamente a aproximação entre elas (impedimento estérico), evitando a atuação das forças de van der Waals;
- Utilização de um surfactante, que possibilita a combinação da repulsão eletrostática com o impedimento estérico (repulsão eletroestérica).

A influência dos dispersantes eletrostáticos nas dispersões de alumina é mostrada na Figura 18 e Tabela 2. Na Figura 18, observa-se a alteração nos pontos isoelétricos e alteração na carga superficial. Sem dispersante o IEP da alumina fica ao redor de 9,1. Já com dispersante ocorre uma alteração drástica para o intervalo de 2 a 4. Já a carga superficial da partícula muda de positiva para negativa como mostrado na Figura 18 e Tabela 2. Os valores de potencial zeta indicam que o ácido cítrico exerce uma ação dispersante mais eficiente (maior valor de potencial zeta em módulo).

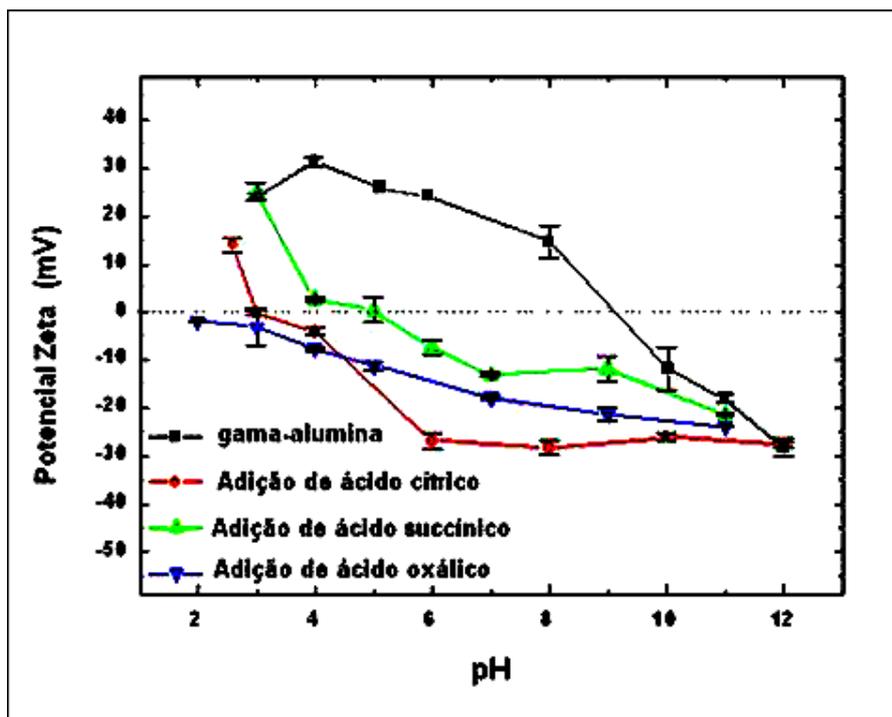


Figura 18 – Potenciais zeta da dispersão de alumina modificados pela adição de dispersantes eletrostáticos.

**Tabela 2** – Valores de potencial zeta para dispersões de alumina sem e com dispersantes eletrostáticos

Dispersão coloidal	Potencial zeta
Sem adição	26,2 mV
Ácido cítrico	- 26,8 mV
Ácido oxálico	- 15 mV
Ácido succínico	- 7,3 mV

A Figura 19 mostra a influência do estabilizante estérico na dispersão de alumina. Observa-se que o ácido poliacrílico (PAA) provoca diminuição do IEP de 9 para aproximadamente 6 com a relação à dispersão de alumina sem estabilizante e que a partir do pH 6 ocorre um aumento acentuado do potencial zeta, indicando maior estabilidade da dispersão devido à ação do estabilizante.

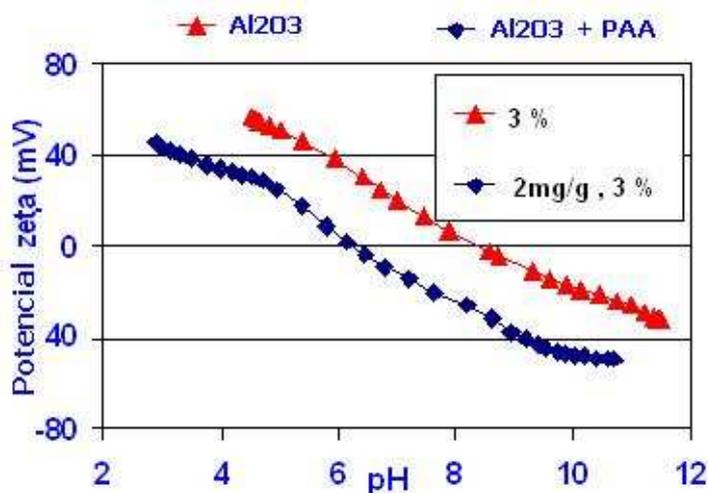


Figura 19 – Potenciais zeta da dispersão de alumina com e sem dispersantes estérico.

Uma possível explicação se deve ao fato dos grupos - COOH, quando em solução aquosa, sofrerem ionização, segundo a reação:



sendo que  $\alpha$ , a fração ionizada do grupo carboxila [RCOOH], dada por:

$$\alpha = \frac{[RCOO^-]}{[RCOOH] + [RCOO^-]} \quad (11)$$

Em pHs acima do IEP (soluções básicas), o grau de ionização dos sítios RCOOH tende a aumentar com o pH até atingir valores ao redor de 1. À medida que o pH se torna mais ácido, o grau de ionização também diminui, até que ao atingir valores abaixo de 3,4 o coeficiente  $\alpha$  se torna igual a zero. Neste ponto, não ocorre ionização alguma e a molécula torna-se neutra e insolúvel em água.

No caso da dispersão de alumina, quando o pH é menor do que aquele correspondente ao IEP, a densidade de carga superficial das partículas é positiva. Deste modo, se o polímero em suspensão for uma espécie aniônica, e

estiver ionizado nesta faixa de pH, ocorrerá o que se denomina adsorção de alta afinidade, ou seja, a adsorção de moléculas negativas sobre uma superfície positiva. Neste caso, a alta afinidade entre as moléculas e as partículas fará com que todas as moléculas adicionadas à solução sejam prontamente adsorvidas, até que a superfície seja totalmente recoberta. Quando isto for atingido, todo o polímero adicionado em excesso permanecerá em solução (região de platô), já que não existirão mais sítios disponíveis para que a adsorção continue.

Este comportamento é observado na Figura 20, para os pHs abaixo de 8,8, que é o ponto de carga zero da alumina utilizada no experimento. Nota-se que a região de platô é atingida prontamente, sem variações gradativas na inclinação da curva.

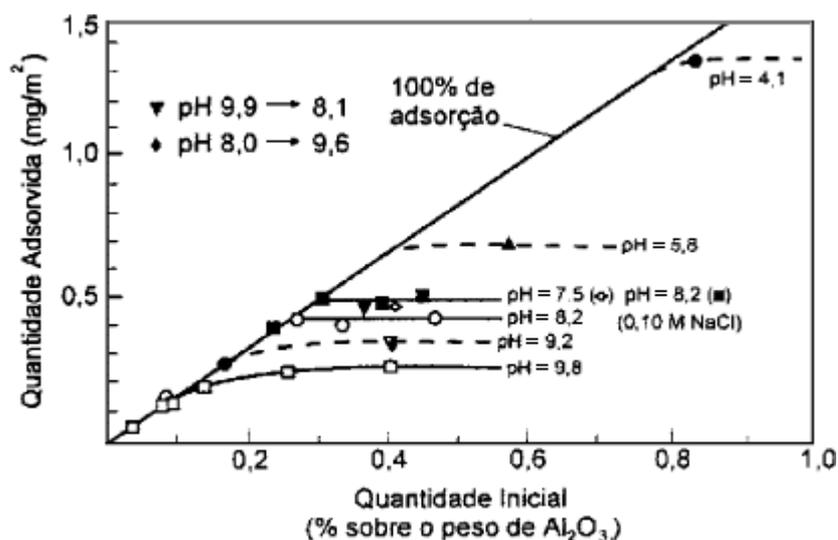


Figura 20 – Quantidade de polímero adsorvido na superfície da alumina. em função da quantidade inicial da dispersão.

As propriedades estudadas irão influir na obtenção das dispersões coloidais de aluminas, cujos processos de formação dos colóides na dispersão serão descritos a seguir.

## 2.2.9 – MECANISMOS DE FORMAÇÃO DOS GÉIS DE ALUMINA

Uma compreensão das interações físico-químicas, envolvidas na formação de géis coloidais e poliméricos, é decisiva para o entendimento e o controle das sínteses por processamento sol-gel, pois estas interações influenciam no grau de homogeneidade dos precursores na formação de géis na superfície de um substrato que irão originar, após tratamento térmico, filmes de alumina [40, 43].

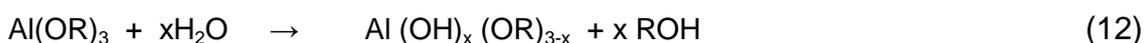
No processo sol-gel polimérico são utilizados como precursores geralmente alcóxidos do metal. Quanto ao processo sol-gel coloidal, óxidos do metal nanoestruturados [40, 43].

A compreensão dos mecanismos, pelos quais são formados os géis supracitados, é de suma importância para controle de processos de obtenção de filmes de aluminas. Estes mecanismos são descritos a seguir.

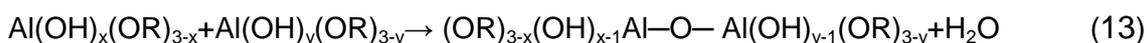
### 2.2.9.1 – SOL-GEL POLIMÉRICO [40, 43]

Neste tipo de processo sol-gel, o gel é formado a partir da polimerização de um monômero disperso em um solvente, resultando numa interação entre cadeias poliméricas. As partículas de alumina são obtidas a partir de géis poliméricos formados pela polimerização de uma solução de isopropóxido de alumínio.

A vantagem da utilização de alcóxidos se deve, principalmente, devido à elevada pureza dos reagentes químicos e à maior facilidade de controle do processo de gelatinização, quando comparados aos géis provenientes de dispersões coloidais. A transformação de uma solução de alcóxido em um gel polimérico é devida a três tipos de reações: a hidrólise do alcóxido, e a condensação e polimerização das espécies hidrolisadas. A hidrólise é representada pela equação (20):



Simultaneamente à hidrólise, ocorrem a condensação e polimerização, por oxolação entre as espécies hidrolisadas, formando a ligação -Al-O-Al- via desidratação ou dealcolização, como descrito nas equações (13) e (14):



As cadeias dos óxidos poliméricos são construídas progressivamente e a presença do grupo alquila evita que as condensações sucessivas resultem na formação de colóides. O tipo de solvente, a concentração dos alcóxidos, a temperatura, o pH e a quantidade de água determinam as velocidades das reações de hidrólise, de condensação e de polimerização e, dependendo do ajuste desses fatores, pode ser formado um gel polimérico linear ou um gel reticulado.

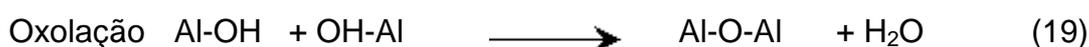
### 2.2.9.2 - SOL-GEL COLOIDAL [36, 40,44]

O mecanismo de hidrólise-polimerização pelo qual ocorre a floculação do íon  $\text{Al}^{3+}$  em solução aquosa tem sido estudado exaustivamente por mais de um século. Muitos métodos analíticos foram usados na caracterização e quantificação das espécies polinucleares de Al. hidroxilado. Esses mecanismos podem ser mais bem compreendidos se forem observadas as seguintes considerações:

- A espécie  $\text{Al}^{3+}$  se encontra hexa coordenada em solução aquosa e existe na forma não-hidrolisada  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  até  $\text{pH} < 3$ ;
- Com o aumento do pH, a espécie  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  pode hidrolisar gradativamente de acordo com as equações abaixo.



- “h” é definido como a razão molar de hidrólise, que é equivalente à razão OH:Al de acordo com a reação 25 resultante das equações 23+24;
- Após a hidrólise, ocorrem reações de condensação (via olação ou oxolação) resultando em hidróxidos polinucleares ou oxo-hidróxidos.



Embora essas idéias sejam aceitas, não existe um consenso sobre o mecanismo mais provável de hidrólise-polimerização das espécies de  $\text{Al}^{3+}$ . Devido ao exposto, não foi possível uma unificação entre os dois modelos propostos mais aceitos: o modelo “Core-links” e o modelo Keggin- $\text{Al}_{13}$  “Cage-like”. Atualmente, a pesquisa de hidrólise-polimerização de  $\text{Al}^{3+}$  em solução aquosa, utilizando estes dois modelos como referência, permanece ativa e controversa.

### 2.2.10 - O MODELO “CORE-LINKS”

Em 1952, Brosset [45] interpretou seus dados experimentais com sucesso pela primeira vez usando titulação potenciométrica e modelagem química, e elaborou a proposta do modelo dos “Core-links”. Em 1954, Brosset e al. [46] sugeriu uma série das espécies poliméricas de Al baseadas no modelo “Core-links”, cuja fórmula geral é  $\text{Al}(\text{Al}(\text{OH})_5)_n^{3+n}$ . Quase ao mesmo tempo, Sillen [47] propõe um modelo teórico dos “Core-links”. Mais tarde, Hsu e colaboradores [48,49] e Stol e outros [50] introduziram e melhoraram um modelo denominado “gibbsite-fragment” ou “esquema de anéis hexâmeros”.

O modelo “Core-links” de Brosset e o modelo “gibbsite-fragment”, desenvolvidos juntos, originaram o atual modelo “Core-links”. Ele dá uma distribuição das espécies de Al alteradas continuamente pelo processo de hidrólise-polimerização, considerando que, por meio da hidroxila do Al, ocorre

mudança do monômero ao polímero de acordo com o modelo dos anéis hexâmeros.

No estado sol, o processo de polimerização pode ocorrer até a espécie  $\text{Al}_{54}(\text{OH})_{144}^{18+}$ , ocorrendo então a precipitação do gel  $[\text{Al}(\text{OH})_3]_n$  como gibbsita ou baierita (Figura 21). Ou seja, a estrutura do polímero do OH-Al na solução é a mesma que a do  $\text{Al}(\text{OH})_3$  [51,52], cujas as unidades básicas são  $\text{Al}_6(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{6+}$  (anel hexâmero simples) ou  $\text{Al}_{10}(\text{OH})_{22}(\text{H}_2\text{O})_{16}^{8+}$  (anel hexâmero duplo) [53, 54] (Figura 22). Este modelo não só pode interpretar a várias espécies poliméricas do Al, mas explicar também como o Al monomérico e o Al polimérico são convertidos no gel  $[\text{Al}(\text{OH})_3]_n$ .

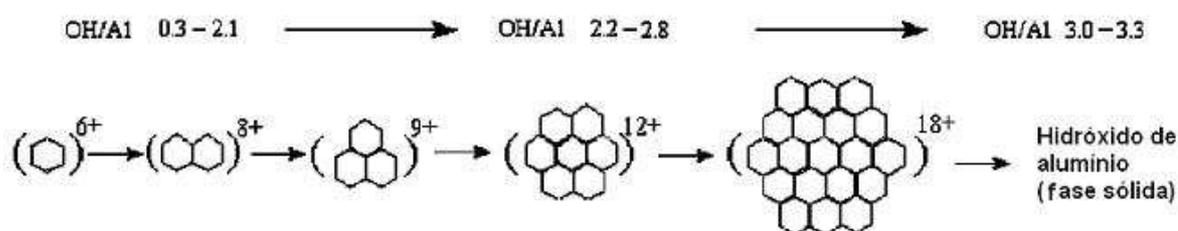


Figura 21 – Hidrólise-polimerização das espécies  $\text{Al}^{3+}$  de acordo com o modelo dos anéis hexâmeros (“Core-links”)

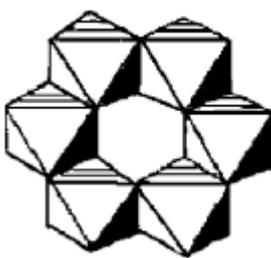


Figura 22 – Estrutura básica das unidades de hexâmero modelo  $\text{Al}_6(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{6+}$

O modelo “Core-links”, apesar de apenas considerar sua estrutura e necessitar de evidências diretas de sua existência, permanece ainda com uma posição dominante, especialmente no campo da geoquímica porque segue a lei cristalográfica da gibbsita. Muitos estudiosos continuam fortes partidários do modelo [55], de modo que sua co-existência com o modelo “Cage-like” Keggin- $\text{Al}_{13}$  perdura até os tempos atuais.

### 2.2.11 - O MODELO “CAGE-LIKE” KEGGIN- $\text{Al}_{13}$

A espécie Keggin- $\text{Al}_{13}$  polinuclear foi proposta inicialmente por Johansson [56-58]. É formada pela precipitação de sulfatos de soluções parcialmente neutralizadas de  $\text{Al}^{3+}$ , aquecidas por 30 minutos à  $80^{\circ}\text{C}$  e envelhecidas por alguns dias. Rausch e Bale [59] constataram posteriormente a existência da estrutura Keggin- $\text{Al}_{13}$ , utilizando a técnica de espalhamento de raios-X de baixo ângulo, em soluções parcialmente neutralizadas de  $\text{Al}^{3+}$  com  $n=1.5-2.25$  ( $n$  é a razão molar  $\text{OH}/\text{Al}$ ) que foram aquecidas por 1h à  $70^{\circ}\text{C}$ .

A análise estrutural mostrou que este tridecamero pode ser visualizado como tendo um núcleo  $\text{AlO}_4$  tetraédrico central, cercado por 12 unidades  $\text{AlO}_6$  octaédricas do Al no forma de uma gaiola (Figura 23). Assim, pode ser descrito como  $\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{7+}$ , justificando a denominação “semelhante a uma gaiola” da estrutura Keggin $\text{Al}_{13}$ . Este modelo considera que na solução do Al há somente monômero, dímero, polímero Keggin- $\text{Al}_{13}$ . Segundo o modelo, estas espécies podem ser transformadas uma na outra diretamente [60-62]. Visto que a espécie polinuclear de  $\text{Al}^{3+}$  no modelo “Cage-like” pode ser identificada instrumentalmente, este modelo teve mais aceitação e transformou-se na principal referência no estudo da química dos floculantes [62-65]. Entretanto, ele pode identificar somente quatro espécies altamente simétricas.

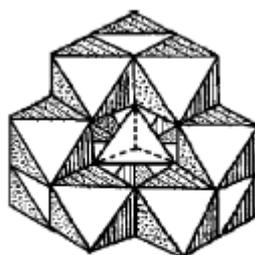


Figura 23 – Estrutura básica do modelo Keggin- $\text{Al}_{13}$

Lu et al. [66] considerou também que uma série de produtos da hidrólise dos monômeros e dos polímeros Al são formadas com variação de “ $n$ ” ou do pH nas solução de  $\text{Al}^{3+}$ . Estas espécies são coincidentes com o modelo das “Core-

links”. Assim, cada tipo de espécie polimérica transitória do Al (Figura 24) pode existir sob determinadas circunstâncias.

As transformações das espécies polinucleares do Al nos processos de “hidrólise-polimerização-floculação-precipitação-cristalização” do Al solúvel que ocorre em sistemas aquosos é uma assunto polêmico com abundância de artigos publicados. A maior dificuldade está na unificação dos argumentos para explicar as espécies intermediárias de Al que ocorrem durante a hidrólise-polimerização. As espécies do polinucleares de Al, descritas na literatura, não podem ser descritas completamente pelos modelos existentes das “Core-links” ou “Cage-like”, o modelo Keggin- $\text{Al}_{13}$ . As contradições entre os dois modelos estruturais podem ser explicadas em função das diversas variáveis que influenciam as condições experimentais [44].

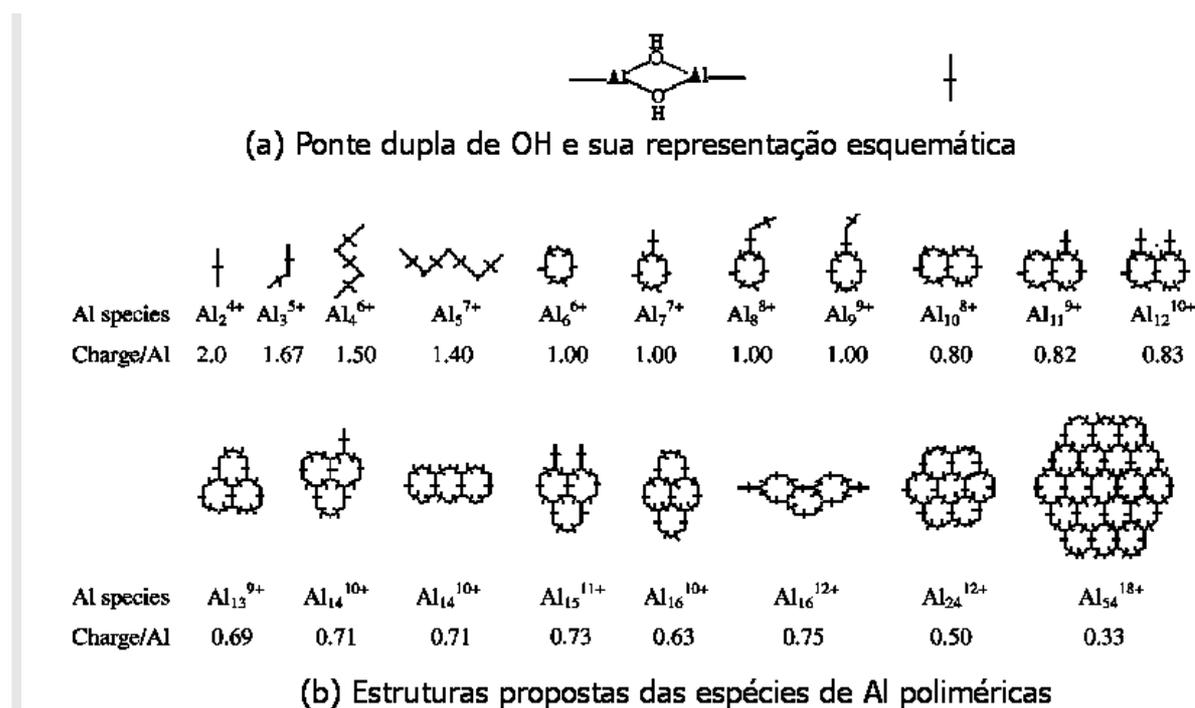


Figura 24 – Estruturas propostas para as possíveis espécies poliméricas de  $\text{Al}^{3+}$  existentes em solução aquosa

O grau de cristalização, tamanho da partícula e composição química do gel de alumina são fortemente influenciados pela temperatura, velocidade de

precipitação, pH final, força iônica da solução, concentração de partida da solução e o tempo de envelhecimento [1].

Dependendo das condições do tratamento térmico, ocorre a transformação em uma alumina de transição, que pode ser obtida com diferentes propriedades morfológicas e texturais [67,68]. Um resumo da obtenção e transformações dos hidróxidos, oxo-hidróxidos e óxidos de alumínio são mostrados na Figura 66.

A  $\gamma$ -alumina, obtida neste trabalho a partir do tratamento térmico da boehmita depositada na cordierita, faz parte do grupo das aluminas de transição que, a devido a sua alta porosidade, são utilizadas em catalisadores como substratos impregnados de metais com ação catalítica. Em catalisadores automotivos, o método sol-gel é considerado um dos mais promissores para a obtenção de seus filmes [69,70].

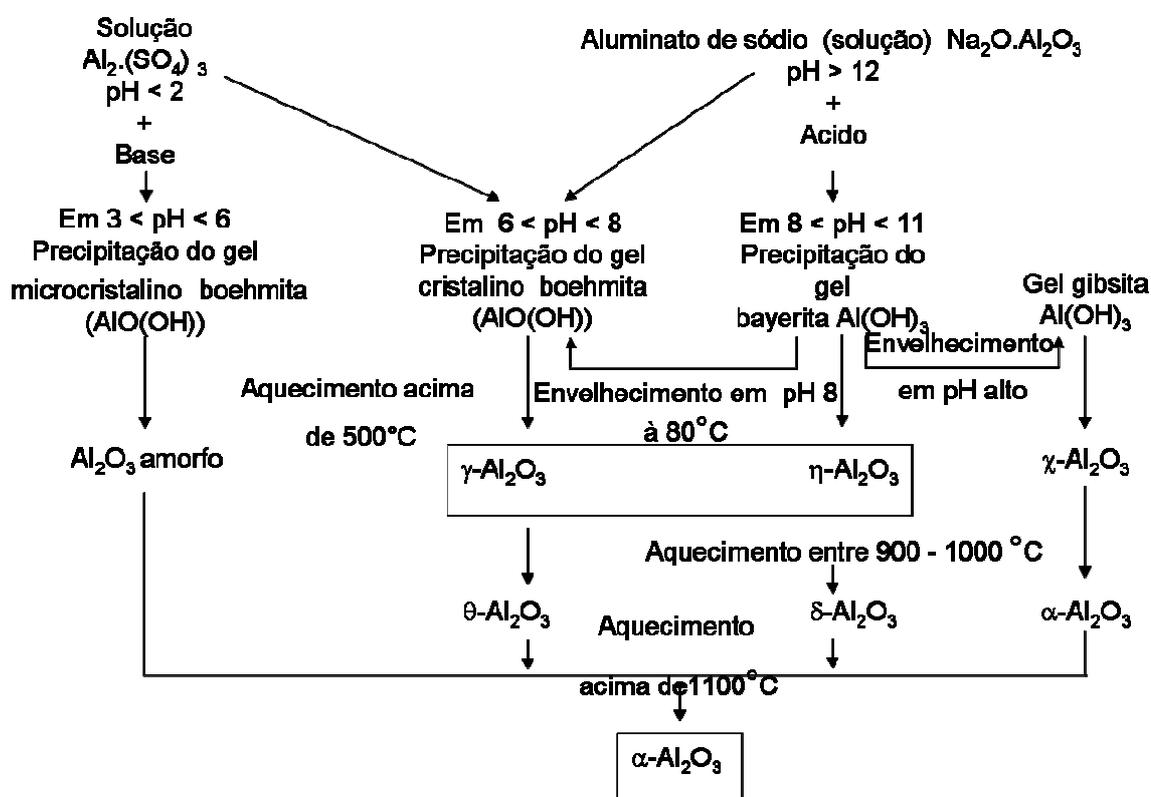


Figura 25 - Esquema de obtenção das diversas aluminas a partir das soluções de partida [68].

### 2.2.12 - ESPECTROSCOPIA DE RMN $^{27}\text{Al}$ [71,72]

A caracterização das dispersões coloidais usualmente é feita através dos parâmetros densidade, viscosidade, pH, concentração, potencial zeta. Entretanto, um método muito útil e pouco usado para obter informações das espécies do íon  $\text{Al}^{3+}$  em meio líquido é o da espectroscopia de RMN do  $^{27}\text{Al}$ .

O núcleo  $^{27}\text{Al}$  tem uma abundância natural de 100% e um dos mais altos momentos magnéticos nucleares relativos igual a 3,6415. Os números de coordenação podem ser determinados por ressonâncias distintas, tornando possível distinguir, por exemplo, as seguintes espécies de  $\text{Al}^{3+}$ :

- Estruturas octaédricas como monômeros  $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$  ( $\delta(^{27}\text{Al})=0-0,4$  ppm), dímeros  $[\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_8]^{4+}$  ( $\delta(^{27}\text{Al}) = 0 - 0,77$  ppm), trímeros  $[\text{Al}_3(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_9]^{5+}$  ( $\delta(^{27}\text{Al}) = 4,3$  ppm) ou espécies mais polimerizadas ( $\delta(^{27}\text{Al})=10 -12,5$  ppm);
- Espécies de  $\text{Al}^{3+}$  de estruturas tetraédricas como parte dos polications de  $\text{Al}_{13}$  ( $\epsilon\text{-}[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{OH}_2)_{12}]^{7+}$ ) ou  $\text{Al}_{30}$  ( $[\text{Al}_{30}\text{O}_8(\text{OH})_{56}(\text{OH}_2)_{24}]^{18+}$ ). Estas espécies podem ser detectadas por suas ressonâncias à  $\sim 63$  ppm e 70 ppm, respectivamente.

Um dos principais problemas da espectroscopia de RMN de  $^{27}\text{Al}$  se origina do momento quadrupolar do núcleo de alumínio. O  $^{27}\text{Al}$  tem uma spin nuclear ( $I$ ) de 5/2 e um momento quadrupolar elevado de  $Q = 14.7$  fm<sup>2</sup>. Este momento elétrico de quadrupolo influencia fortemente no tempo de relaxação, encurtando os tempos quadrupolar  $T_{1Q}$  e  $T_{2Q}$  de acordo com a seguinte equação:

$$\frac{1}{T_{1Q}} = \frac{1}{T_{2Q}} = \frac{3\pi^2}{10((2I-3)/I^2(2I-1))(1+\eta^2/3)(e^2qQ/h)^2\tau_c} \quad (20)$$

( $\eta$  = parâmetro de assimetria,  $e^2qQ/h$  = constante de acoplamento quadrupolar,  $q$  = gradiente do campo elétrico para o núcleo,  $e$  = carga do elétron,  $h$  = constante de Planck,  $\tau_c$  = tempo de correlação rotacional)

A vantagem prática dessa relação é o tempo curto relaxação para o  $^{27}\text{Al}$  NMR. A desvantagem é a grande largura dos sinais de  $^{27}\text{Al}$  em consequência de um ambiente eletrônico assimétrico dos núcleos. Sinais largos de alguns poucos milhares de hertz são observados frequentemente e isso pode causar o "desaparecimento" dos outros sinais de RMN.

Consequentemente é de se esperar que nem todos os núcleos de alumínio sejam detectados pelo RMN. Apesar deste problema, a espectroscopia de RMN  $^{27}\text{Al}$  tem sido o método mais eficiente para estudar as estruturas moleculares de alumínio contidas em dispersões e soluções.

### 2.2.13 – FILMES DE ALUMINA PELO PROCESSO SOL-GEL

Dentre as diferentes técnicas de deposição de filmes utilizadas (pirólise térmica, anodização eletroquímica, pulverização química, deposição química a partir da fase vapor, etc.), o processo sol-gel consiste de vários métodos para obtenção de filmes, tendo como ponto de partida uma solução (ou uma dispersão coloidal) de um precursor químico do material a ser utilizado [73].

Dos processos sol-gel de deposição podem-se destacar os seguintes métodos: eletroforese, termoforese, sedimentação, spraying, rotação (*spin*) e imersão (*dipping*). Os dois últimos são os métodos mais utilizados atualmente, porém, os outros métodos têm as suas vantagens e cobrem as deficiências desses dois. Entre as principais desvantagens dos métodos de rotação e imersão estão: a dificuldade do recobrimento de superfícies complexas e de obtenção de monocamadas mais espessas [1].

### 2.2.14 – FATORES QUE INFLUENCIAM A FORMAÇÃO DOS FILMES DE ALUMINA

Um fator importante no processo sol-gel é o tempo de envelhecimento que permite a gelificação do sol. Ela pode variar de alguns minutos a várias semanas, dependendo da concentração do sol e das características das partículas coloidais. As condições para a formação do sol devem ser escolhidas de forma a obter oligômeros com grau desejado de ramificação. Por exemplo, sol com viscosidade alta, obtido depois de um tempo longo de envelhecimento, possibilita deposição de filmes mais grossos, mas sujeitos às fraturas.

Os ajustes dependem dos reagentes de partida e do filme que se deseja obter. No caso das aluminas, pode-se usar como precursor do sol:

- Óxidos ou oxi-hidróxidos de alumínio (boehmita ou  $\gamma$ -alumina) [74,75],
- Alcóxidos de alumínio [76,77],
- Cloreto de alumínio + alumínio [76].

Por exemplo, Ligura et al. [78] testou um sol-gel preparado usando  $\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  como precursores. Um monólito foi imerso no sol-gel sem qualquer outro pré-tratamento, removido e seco à 120°C. A preparação foi finalizada com aquecimento à 550°C. Richardson et al. [79] acrescentou nitrato de lantânio a sua preparação para evitar que o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se convertesse em alumina alfa. Os outros ingredientes foram boehmita, nitrato de alumínio, água e glicerol (modificador de viscosidade).

A deposição de substratos catalíticos em suportes estruturados pode ser obtida pela impregnação no caso de estruturas cerâmicas (macroporosas). Ahn e Lee [80] imergiram um monólito nas soluções do nitrato de alumínio ou cobalto para obter, após calcinação, uma camada de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , que foram impregnadas posteriormente com um precursor do metal com atividade catalítica. A impregnação direta do objeto estruturado por precursores do

catalisador é, às vezes, a única maneira viável para que alguns materiais apresentem atividade catalítica.

Os catalisadores automotivos utilizam como carcaça (suporte primário) a cordierita ( $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ), que é um monólito de cerâmica com canais na forma de uma colméia. Este material é resistente a altas temperaturas e ao choque térmico. Por possuir uma inerente baixa área superficial, torna-se necessária a deposição nas paredes do monólito um componente cataliticamente ativo de elevada área superficial (chamado também de suporte secundário ou substrato para diferenciar do monólito) [81].

Entre as várias escolhas de materiais como substrato, a  $\gamma$ -alumina é geralmente o mais usado, visto que (com a adição de compostos das terras raras) propicia uma área superficial elevada dentro de uma ampla escala de temperatura (600-1000°C). O substrato é aplicado normalmente pela impregnação no monólito tipo colméia de um sol de alumina (dip-coating ou washcoating) [82].

Na obtenção de filmes a partir de dispersões coloidais de alumina, observa-se que a viscosidade da dispersão tem influência significativa na sua deposição na superfície do suporte de cordierita. Assim, dependendo da viscosidade, o tamanho das partículas irá influenciar sua penetração na estrutura porosa da cordierita, formando nos seus poros uma camada superficial que, durante a secagem, pode ocasionar a não formação de filmes, filmes com “quebra” ou filmes pouco espessos. Na prática, torna-se um verdadeiro desafio combinar a complexa geometria do suporte de cordierita com o tamanho dos seus poros e o tamanho das partículas do sol de forma a obter uma deposição adequada do filme de alumina de espessura satisfatória na sua superfície [83].

A situação se torna mais complicada no caso do suporte catalítico utilizado em altas temperaturas em cuja superfície de uma estrutura tipo colméia deve ser depositado um filme de alumina. Primeiramente, para fornecer uma área superficial total elevada, a camada do filme deve ser relativamente espessa (10-100  $\mu\text{m}$ ). Paradoxalmente, a inerente alta área superficial dos filmes

preparados pelo processo sol-gel pode tornar sua espessura menor que o necessário [83].

A geometria complexa do suporte na forma de colméia acrescenta outras dificuldades como o fato da necessidade do filme depositado ser uniforme ao longo do comprimento dos orifícios, bem como nas paredes transversais dos mesmos [83].

Finalmente, com o intuito de apresentar um desempenho eficiente como catalisador, quando exposto a altas temperaturas, o material cerâmico a ser utilizado como suporte deve exibir intervalos específicos de porosidade e do diâmetro médio, cujos valores são usualmente de 30-45% e 3-30  $\mu\text{m}$ , respectivamente [84-86].

A formação de filmes de alumina em suportes tipo colméia pelo processo sol-gel é fortemente influenciada pela viscosidade do sol utilizado como precursor, que irá determinar sua qualidade como textura, espessura, etc.

Se a impregnação na cordierita ocorrer a partir de um sol de baixa viscosidade, a penetração nos poros do suporte é favorecida, ocorrendo a formação de uma camada de deposição na superfície. Entretanto, por causa do teor elevado de água no gel, o encolhimento rápido durante a secagem e calcinação podem induzir a formação de quebras em toda extensão do filme depositado no poros de sustentação. Os poros menores são completamente preenchidos com o sol gelificado, ficando obstruídos. Por outro lado os poros maiores são preenchidos parcialmente ou permanecem vazios.

Após a impregnação, geralmente ocorre a ausência de uma camada contínua na superfície. Para suportes porosos, se a viscosidade do sol for suficientemente baixa, esta camada aderida é insignificante e a porcentagem de camada depositada (e, conseqüentemente, a espessura da camada de revestimento) são determinadas pela filtração capilar que ocorre na superfície das paredes do suporte. A resistência principal à filtração é causa pela baixa permeabilidade da camada nanométrica de revestimento depositada. Se a

viscosidade do sol é baixa e o tamanho médio dos poros do suporte for grande o bastante, a resistência à filtração pode ser considerada insignificante.

Ao contrário, quando a viscosidade do sol é aumentada, sua impregnação na superfície tende a formar uma deposição contínua e uniforme do filme nas paredes do suporte. Este fenômeno freqüentemente é observado na literatura, quando as propriedades reológicas do sol não passam por um ajuste fino para que fiquem compatíveis com a estrutura dos poros do suporte [87].

Além do ajuste fino da viscosidade do sol, outra solução empregada freqüentemente é a deposição de uma camada intermediária com diâmetro médio da partícula menor que o do poro do suporte original, criando uma estrutura com várias camadas de modo a diminuir gradualmente o tamanho dos poros [88,89,90].

A deposição da camada de gel na superfície de suportes poroso, observada em viscosidades elevadas, pode ser explicada se for feita uma análise detalhada dos mecanismos que ocorrem durante o revestimento dos macroporos do suporte (como no caso da cordierita) com um sol de partículas coloidais. A formação da camada de revestimento na superfície do suporte ocorre por dois mecanismos. O primeiro é o da sucção capilar. Quando o sol entra em contato com as paredes dos canais do suporte poroso seco, as forças capilares dirigem a água através dos poros, que atraem a camada de sol concentrado para a superfície do suporte. Ocorre um processo de filtração, similar ao processo de deslocamento gradativo, formando uma massa de partículas depositadas nas paredes do suporte [91].

Entretanto, quando o revestimento ocorre com um sol altamente viscoso há uma segunda contribuição à formação da camada de revestimento devido às forças viscosas. Enquanto o suporte é retirado do sol uma parcela do mesmo adere ao filme fino na parede do suporte (por um mecanismo similar àquele que ocorre nos processos de dip-coating). Uma parte da espessura da camada total do gel resulta deste sol aderido, cuja concentração de partículas sólidas aumenta progressivamente devido à evaporação durante a secagem [91].

É óbvio que a espessura da camada aderida aumenta com a viscosidade do sol como previsto na teoria do dip coating, a qual diz que a espessura da camada aderida é proporcional à raiz quadrada da viscosidade do sol e à velocidade de retirada do suporte [92].

O estudo das características do processo de deposição do filme (viscosidade do sol, tamanho de partícula etc.), correlacionando-as às propriedades do suporte (porosidade, distribuição de tamanho do poro), é importante devido à necessidade de adaptar a deposição dos revestimentos às características específicas dos suportes. Entretanto, somente um número limitado de estudos trata da correlação da microestrutura porosa do suporte às propriedades da camada de revestimento a ser formada [93,94].

### **3 – ESTUDO EXPERIMENTAL DAS PROPRIEDADES DOS CATALISADORES COMERCIAIS NOVOS E USADOS**

#### **3.1- METODOLOGIA**

Para o estudo dos catalisadores comerciais Foram confeccionados corpos de prova com catalisadores automotivos novos e usados de veículos à gasolina obtidos da frota veicular através de empresas que trabalham com escapamentos.

O catalisador novo, dividido em pequenos fragmentos, foi submetido a um tratamento térmico nas temperaturas de 500°C, 700°C , 900°C e 1.100°C com a finalidade de verificar as possíveis variações de suas propriedades texturais, morfológicas e estruturais.

Com este intuito foram realizadas medidas de adsorção gasosa para a caracterização textural dos materiais. Quanto a sua morfologia, foram feitos estudos por microscopia eletrônica de varredura. Para análise de sua composição foram utilizadas microssondas EDS e WDS. Análises térmicas (TG/DTA) foram realizadas para verificar a evolução do material em função da temperatura. As fases cataliticamente ativas (os metais e óxidos de metais de transição) foram analisadas por difração de raios X .

##### **3.1.1- Análise Térmica**

Com a utilização de pequenos fragmentos de amostras de catalisadores automotivos novos e usados, usando a análise térmica diferencial (DTA) e a análise termogravimétrica (TG) em um equipamento TA Instruments, modelo SDT 2960, foram determinadas as transformações físicas ou químicas que este catalisador poderia sofrer com o aumento da temperatura que variou de 25 a 1000°C com taxa de aquecimento igual a 10°C/min. Foram utilizadas atmosferas de N<sub>2</sub> e ar.

### **3.1.2- Análise por Difração de Raios X**

As fases formadoras da matriz e dos filmes foram verificadas por difração de raios X. As amostras foram pulverizadas em grau de ágata e espalhadas homogeneamente sobre uma lâmina de vidro, utilizando-se álcool como líquido dispersante. O equipamento utilizado foi o difratômetro RIGAKU, modelo Geigerflex-3034, com tubo de cobre, tensão 40 KV, corrente de 30 mA, constante de tempo igual a 0,5 s e velocidade do goniômetro de  $2\theta$  /min, pertencente ao Departamento de Química-UFMG.

As amostras de catalisador novo e usado foram pulverizadas em grau de ágata, e após pulverização uma quantidade de cada amostra foi colocada e espalhada homogeneamente sobre uma lâmina de vidro, utilizando-se álcool como líquido dispersante.

A interpretação dos difratogramas foi feita utilizando –se as fichas da Joint Committee on powder diffraction standards – JCPDS/ International Center for Diffraction Data – ICDD.

### **3.1.3 – Microanálise e Microscopia Eletrônica de Varredura**

Foram obtidas micrografias por MEV, para estudo da morfologia de todas as amostras de catalisadores novos e usados.

A Microanálise, utilizando detectores EDS e WDS foram realizadas também em todas as amostras.

A detecção dos metais e contaminantes na estrutura da cordierita foi realizada por microanálise no equipamento JEOL JXA, modelo 8900RL equipado com detectores de energia dispersiva de raios X (EDS) e comprimento de onda dispersivo de raios X (WDS), pertencente Laboratório de Microanálises da UFMG. As amostras do catalisador automotivo foram embutidas em resina, polidas, e recobertas de carbono para que tivessem boa condução. Imagens

para estudo da morfologia foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com elétrons secundários, no equipamento JEOL JSM, modelo 840. Neste caso as amostras foram embutidas em resina e recobertas de ouro.

Considerando que as amostras de catalisador automotivo comercial são de cerâmica, material mau condutor de eletricidade, as mesmas foram depositadas sobre uma fita condutora de carbono e procedeu-se a análise de formação de imagens por microscopia de varredura (MEV) depois de feito o depósito de ouro sobre as amostras com um auxílio de um íon sputtering (baixo vácuo).

A preparação das amostras para microanálise ocorreu de forma semelhante, mas ao invés de um depósito de ouro, foi vaporizado sobre as amostras carbono (alto vácuo), tornando condutoras suas superfícies.

Com este procedimento não foram obtidos resultados satisfatórios e por isso as amostras tiveram que ser embutidas. Após embutimento as amostras foram recobertas de ouro para obtenção de imagens e recobertas de carbono para a microanálise. Neste trabalho foi verificada a importância do processo de embutimento, cuja técnica é explicada no Anexo II, bem como os fundamentos teóricos das principais técnicas utilizadas nessa tese.

#### **3.1.4 - Picnometria a Hélio**

A utilização dessa técnica teve como propósito a medição da densidade e volume do esqueleto das amostras estudadas. O gás hélio é geralmente usado, pois possui um raio atômico pequeno, suficiente para penetrar em poros abertos nanométricos.

As amostras foram previamente pesadas em uma balança analítica da marca Sartorius, modelo BP 2105 para, posteriormente, serem feitas as medidas de densidade, num picnômetro modelo MULTI PYCNOMETER DA QUANTA CHROME.

### 3.1.5 - Adsorção de Gases

As determinações das características texturais das amostras de catalisadores novos e usados foram feitas usando o equipamento Autosorb Quantachrome NOVA 1200, o qual é composto por um sistema de adsorção automatizado que fornece dados de equilíbrio de adsorção e dessorção.

As isotermas de adsorção-dessorção de  $N_2$  foram obtidas à temperatura de 77 K (banho de nitrogênio líquido). Após pré-tratamento a vácuo à temperatura de 100°C por 3 horas para remover umidade e gases adsorvidos fisicamente, as amostras de catalisador automotivo novo e usado foram pesadas em uma célula previamente calibrada antes de cada ensaio. A incerteza do equipamento é 5 %.

Determinou-se o volume total de poros ( $V_p$ ), a área superficial específica (ASE) e o diâmetro de poro ( $D_p$ ). As medidas de área superficial específica e do parâmetro C foram baseadas no princípio de Brunauer-Emmett-Teller (BET) e as análises de tamanhos de poros e volume total de poros foram obtidas pelo método de Barrett, Joyner e Halenda (BJH).

Este método é utilizado para estimar valores de volume e área de materiais mesoporosos. A técnica se baseia nas seguintes suposições:

- Todos os poros estão preenchidos com o adsorvente líquido em pressões relativas próximas à unidade;
- Até mesmo no maior poro de raio  $r_{p1}$  existe uma camada de moléculas de nitrogênio de espessura  $t$  fisicamente adsorvida;
- Dentro deste poro de raio  $r_{p1}$  está um capilar interno com raio  $r_K$  a partir do qual ocorre evaporação quando a pressão relativa diminui.

### 3.1.6- Análise das Emissões Veiculares

Para avaliar a eficiência de um catalisador, foram feitas as medições das emissões gasosas de acordo com as normas adotadas pelo Programa de Inspeção Veicular – PIV (ensaio conforme Resolução CONAMA 7/93), que se encontra em fase de implantação no estado de Minas Gerais. Este programa se originou de um Convênio de Cooperação Técnica firmado entre a FEAM, UFMG e PBH (BHTRANS e SMMAS), tendo como objetivo o controle das emissões e ruídos veiculares e, conseqüentemente, a melhoria da qualidade do ar.

As concentrações de *CO* e de *HC* nas emissões automotivas foram obtidas utilizando uma unidade de medição móvel, equipada com analisadores de gases, sensores de rotação e de temperatura do motor, microcomputadores e impressoras.

As concentrações de *CO* e de *HC* no escapamento dos veículos foram medidas usando analisadores do tipo PC-Multigás. Nesses analisadores, essas concentrações são determinadas pela medição da intensidade de luz absorvida para cada gás para comprimentos de ondas específicos na faixa de radiação do infravermelho. As exatidões dos analisadores para as faixas de concentração de *CO* de 0 a 2% v/v e de 2 a 5% v/v correspondem a  $\pm 0,06\%$  v/v e  $\pm 0,15\%$  v/v, respectivamente. Para faixas de concentração de *HC* de 0 a 400 ppm e de 400 a 1000 ppm, esses valores são  $\pm 20$  ppm e  $\pm 40$  ppm, respectivamente [96].

As medições foram realizadas com os veículos nas condições de operação estabelecidas pelo CONAMA, em marcha lenta e a 2.500 rpm, na temperatura normal de trabalho do motor. Para medição da velocidade angular do motor foram utilizados medidores de rotação indutivo ou universal com tempo de resposta de 0,5 segundos e exatidão de  $\pm 50$  rpm.

As emssões automotivas foram medidas com e sem catalisador em um veículo Astra GLS da Chevrolet ano 2000 a gasolina com 54.770 km registrados no hodômetro.. O catalisador do veículo se encontrava dentro da garantia dada

pelo fabricante (80.000 km). Devido à necessidade da retirada do catalisador, foram utilizadas as instalações da loja de escapamentos Assunção em Belo Horizonte.

## **3.2 – RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **3.2.1- Análise das Propriedades dos Catalisadores Novos e Usados**

#### **3.2.1.1- Análise Térmica**

A Figura 26 apresenta curvas TG/DTA de um catalisador novo em atmosfera de ar e N<sub>2</sub>. O catalisador automotivo novo sofreu perdas significativas de massa durante o aquecimento até a temperatura de 1000°C em atmosfera de ar (Figura 26a) e nitrogênio (Figura 26b), 20% e 9%, respectivamente, ocorrendo também mudanças detectadas nas curvas DTA (ar e N<sub>2</sub>), que apresentaram picos exotérmicos. Quando a análise ocorre com fluxo de ar (Figura 26a), observa-se um evento exotérmico próximo a 500° C, que sugere uma reação de oxidação dos componentes do catalisador. Semelhante evento é constatado em atmosfera de nitrogênio, mas com menor intensidade.

Os resultados mostram que o catalisador novo, no início de seu funcionamento, pode sofrer variações estruturais, morfológicas e texturais significativas, quando aquecido, alterando suas características desejadas com o aquecimento provocado.

No catalisador usado, a análise térmica em atmosfera de ar, mostrada na Figura 27a, indica a ocorrência de uma perda de massa de 10% devido à eliminação de impurezas na sua superfície. Neste caso observa-se um pico exotérmico a uma temperatura próxima de 300 °C que pode caracterizar alguma reação de oxidação de matéria orgânica (impureza) contida no catalisador. Foi constatado também o mesmo evento endotérmico devido à possível densificação que ocorre no catalisador novo. Cabe observar que a amostra, após sua retirada do aparelho, ficou com a aparência da amostra do catalisador novo. Em atmosfera de nitrogênio, Figura 27b, a análise térmica não revelou uma perda de massa de 4%, que não é considerada significativa.

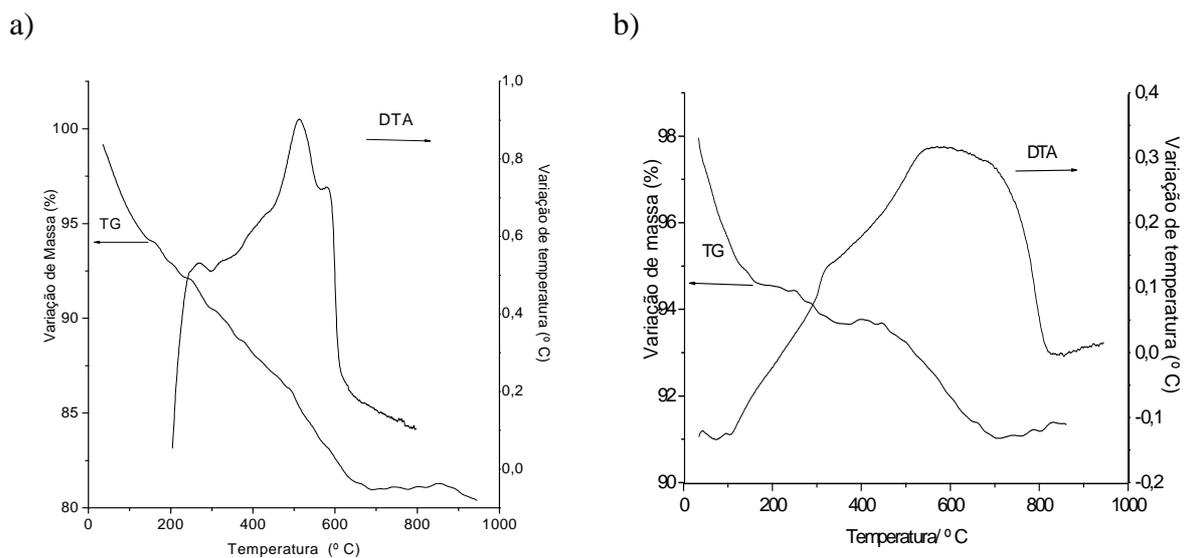


Figura 26 – Curvas TG e DTA do catalisador novo em atmosfera de ar (a) e de nitrogênio (b)

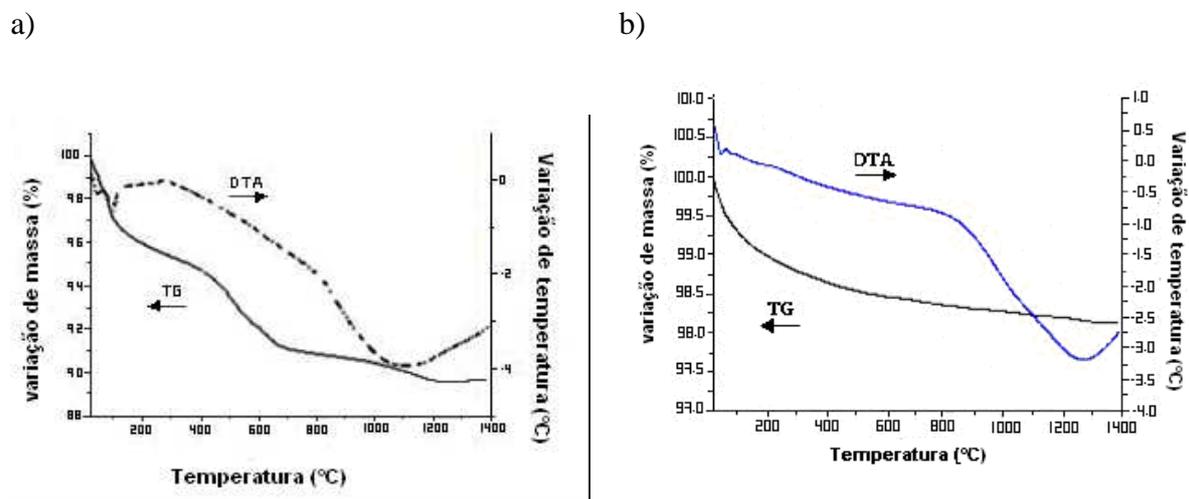


Figura 27 – Curvas TG e DTA do catalisador usado em atmosfera de ar (a) e de nitrogênio (b)

### 3.2.1.2- Difração de raios X

A Figura 28 apresenta difratogramas de um padrão de cordierita, do catalisador novo e do catalisador usado. Por comparação dos difratogramas mostrados com os picos característicos da cordierita, constata-se sua presença na constituição dos catalisadores automotivos novos e usados. Entretanto, observou-se que alguns picos não são da cordierita, como os de reflexão em  $23,940^\circ$ ;  $31,725^\circ$ ;  $45,518^\circ$ ;  $56,518^\circ$  e  $57,430^\circ$ .

Foi possível, no entanto, identificar picos característicos da  $\gamma$ -alumina com reflexões em  $31,725^\circ$  e  $45,518^\circ$ , do  $\text{CeO}_2$  com reflexões em  $56,518^\circ$  e do  $\text{ZrO}_2$  com reflexões em  $23,94^\circ$ .

Não foram constatadas reflexões relacionadas com o Pd metálico, mas foi observado um aumento de intensidade na reflexão em  $31,725^\circ$ ;  $45,518^\circ$  e  $56,518^\circ$ , que também são coincidentes com reflexões do PdO. O aumento no pico em  $56,518^\circ$  no catalisador usado pode ser devido à formação de  $(\text{CeZr})\text{O}_2$  com o aumento da temperatura.

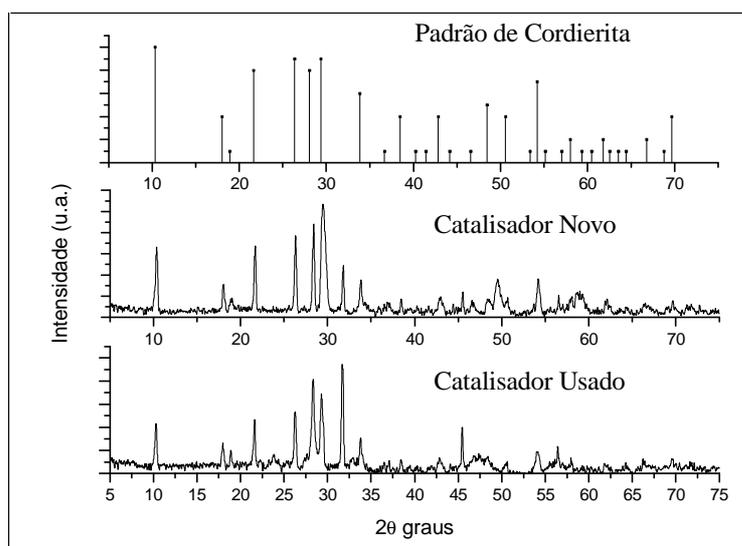


Figura 28 - Difratogramas de raios-X para amostras de catalisador novo e usado

### 3.2.1.3 - Microanálise Eletrônica e MEV

Foram realizadas análises da composição química por microsonda e da morfologia pelo MEV dos catalisadores novo, usados para veículos à gasolina e a álcool e da fuligem. Os resultados são mostrados a seguir.

#### 3.2.1.3.1- Catalisador Novo

Na análise por microsonda, a detecção dos raios-X emitidos pela amostra é utilizada para identificação dos elementos químicos constituintes. No caso da Figura 29, a identificação ocorreu através da medida de sua energia (EDS) e na Figura 30 foram utilizados os comprimentos de onda de raios-X (WDS).

A análise qualitativa das amostras de catalisador novo de veículos à gasolina (Figuras 29 e 30) feita pela microsonda confirma a presença do metal nobre ródio (Rh) no catalisador novo, mas não foi evidenciada a presença dos demais metais nobres esperados (Pd e Pt). Há também a confirmação da existência dos elementos constituintes da estrutura suporte de cordierita e do filme como, por exemplo, alumínio (Al), cério (Ce) e zircônio (Zr).

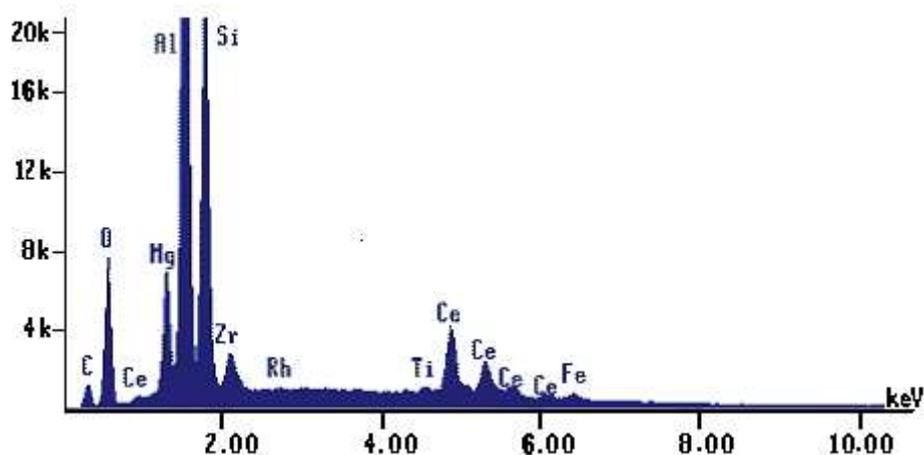


Figura 29 - Espectro EDS da amostra do catalisador novo para veículo a gasolina

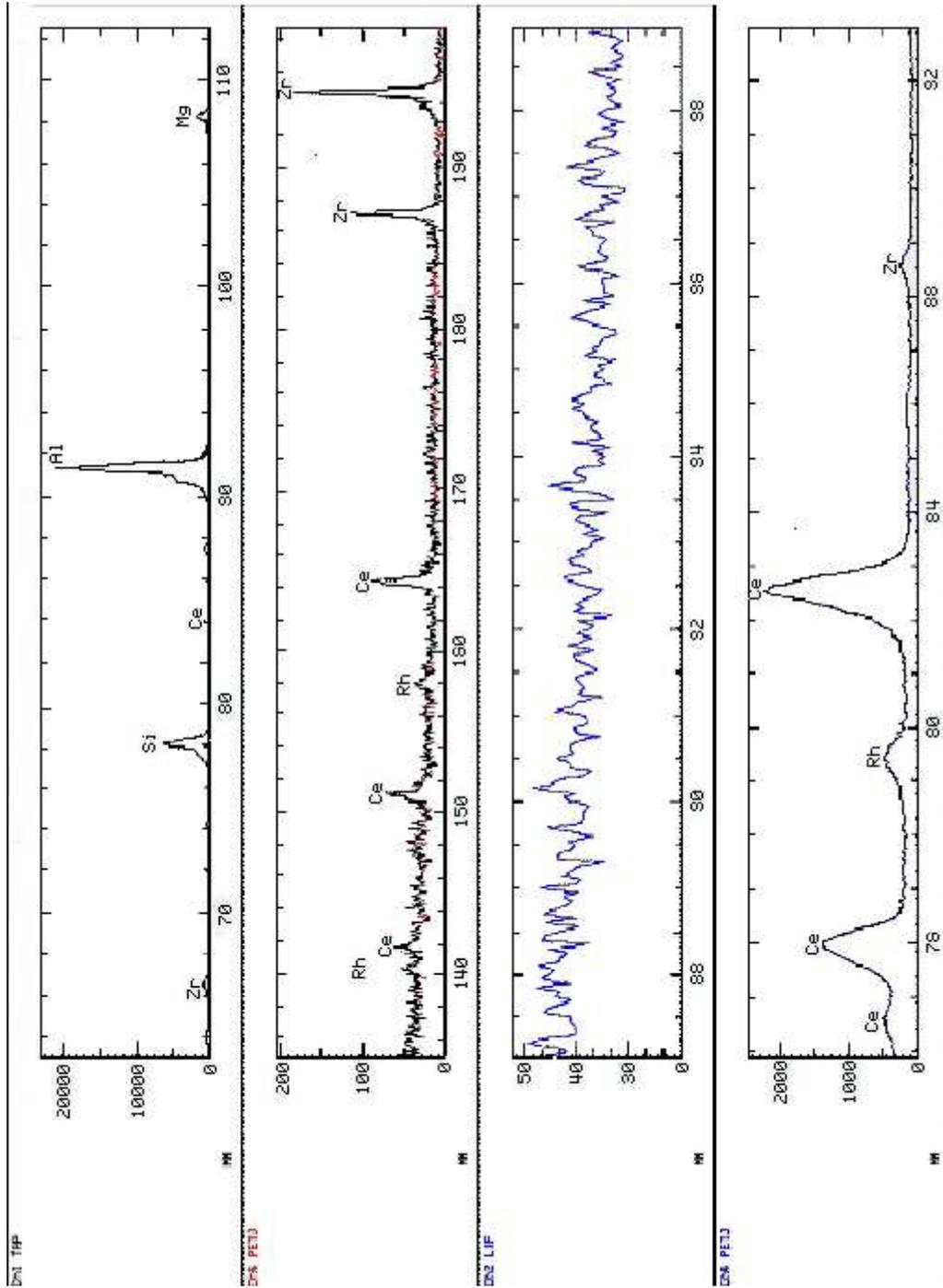


Figura 30 - Espectro WDS da amostra do catalisador novo para veículo à gasolina

A Figura 31 mostra uma imagem típica de elétrons retro-espalhados obtidos por microscopia eletrônica de varredura, onde é possível observar a textura porosa do filme de alumina com metais ativos dispersos de forma heterogênea (pontos brancos) depositado sobre a cordierita. Os grãos de metais nobres variam de 1 a 15  $\mu\text{m}$ . As imagens apresentadas na Figura 32 permitem uma comparação do ponto de vista textural e morfológico entre um catalisador novo e um usado. O catalisador novo (Figura 32a) apresenta uma forma definida, enquanto o usado (Figura 32b) mostra uma superfície erodida com forma indefinida. No aspecto textural, estas diferenças ficam mais acentuadas, já que o catalisador usado apresenta uma grande diminuição da porosidade devido a um início de sinterização, em relação ao catalisador novo.

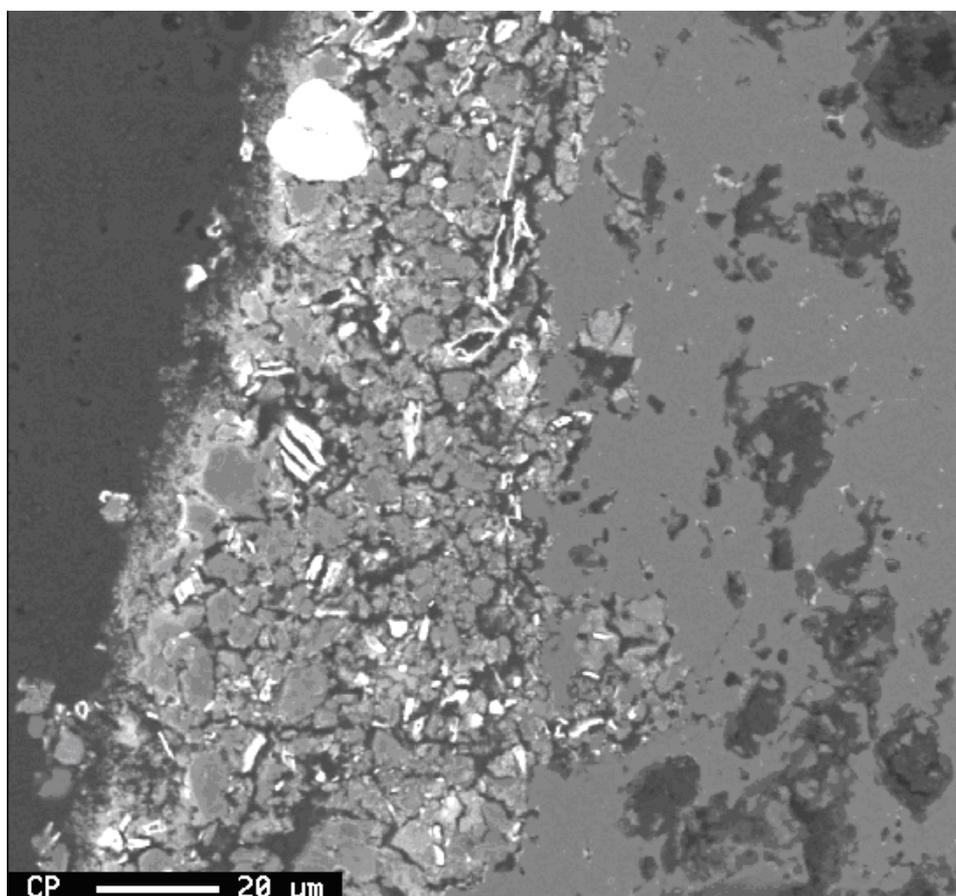


Figura 31 – Micrografia de um catalisador novo obtida por elétrons retro-espalhados

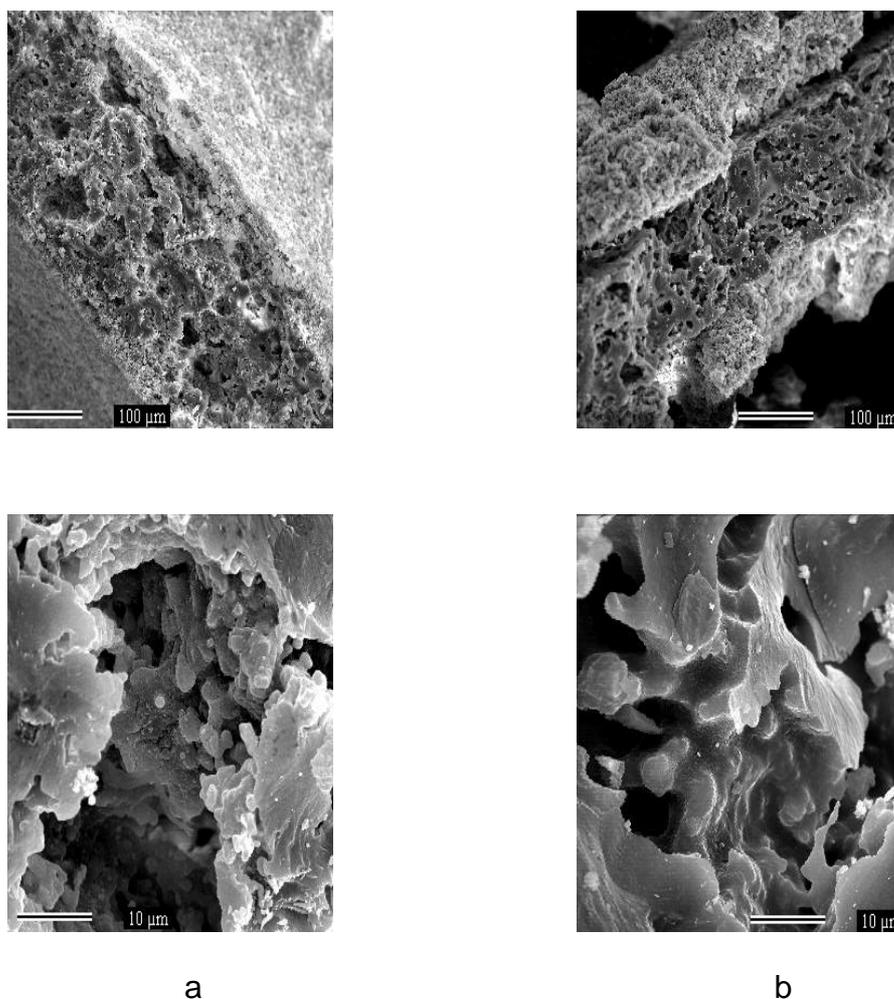


Figura 32 – Micrografias obtidas por MEV de amostras de catalisador novo e usado. a) Catalisador novo (aumento de 200x e 2000x); b) Catalisador usado (aumento de 200x e 2000x).

A Figura 33 mostra a micrografia de um catalisador novo obtida por elétrons retro-espalhados em amostra polida, cujas bordas correspondem ao catalisador propriamente dito de alumina porosa, evidenciando a distribuição heterogênea dos metais ativos (pontos brancos) no filme de alumina. Os pontos marcados foram analisados com o detector EDS (Figura 34), confirmando as composições esperadas da cordierita no espectro 34a (Al, Mg e Si) referentes à região 1. A região 2 também apresenta a composição da cordierita mais algumas impurezas como Ti, Fe, Ca e Zr (espectro 34b). O filme de alumina mostrou-se puro (região 3, espectro 34c) contendo metais dispersos, como o cério (Ce) em maior quantidade e traços de paládio (Pd) caracterizados pela região 4 e espectro 34d. Amostras de vários catalisadores novos e usados

foram caracterizadas, e não foi encontrado vestígio de platina (Pt). As análises realizadas pela sonda WDS (Tabela 3) confirmam estes resultados.

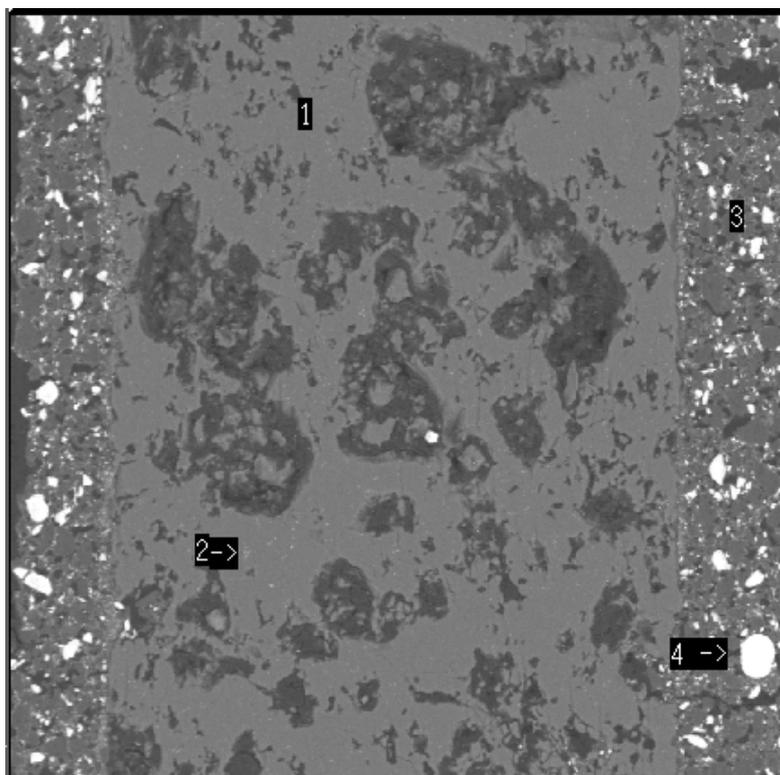


Figura 33 – Micrografia por elétrons retro-espalhados de um catalisador automotivo novo. 1–cordierita 2–impureza da cordierita 3- filme de alumina 4 – metais e óxidos ativos.

Tabela 3: Caracterização elementar por WDS de amostra de catalisador novo

Ferro (Fe)	Cálcio (Ca)
Magnésio (Mg)	Lantânio (La)
Paládio (Pd)	Silício (Si)
Bário (Ba)	Cério (Ce)
Níquel (Ni)	Zircônio (Zr)
Alumínio(Al)	Fósforo (P)

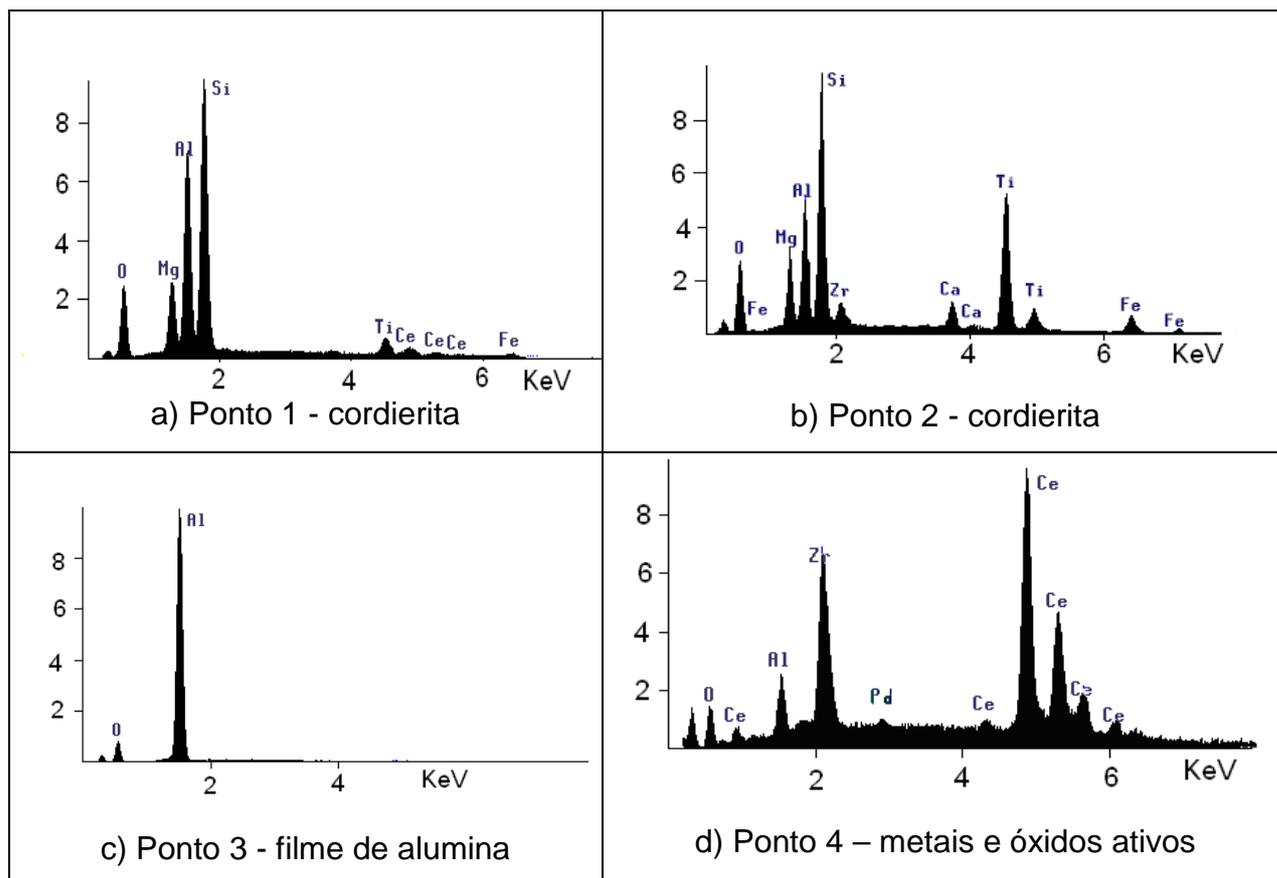


Figura 34 – Espectros EDS da micrografia do catalisador novo

### 3.2.1.3.2 – Catalisador Usado em Carros à Gasolina

As Figuras 35 e 36 mostram os espectros EDS e WDS, respectivamente, da amostra de catalisador usado para veículos à gasolina. A análise dos espectros revela a presença apenas do metal nobre platina. Como já constatado no catalisador novo, há também a confirmação da existência dos elementos constituintes da estrutura suporte de cordierita e do filme, como, por exemplo, o cério (Ce) e zircônio (Zr).

Os catalisadores usados apresentaram a mesma composição dos catalisadores novos mais contaminantes como carbono, potássio, enxofre e cloro que podem ser provenientes tanto da gasolina como do óleo lubrificante do motor (Tabela 4).

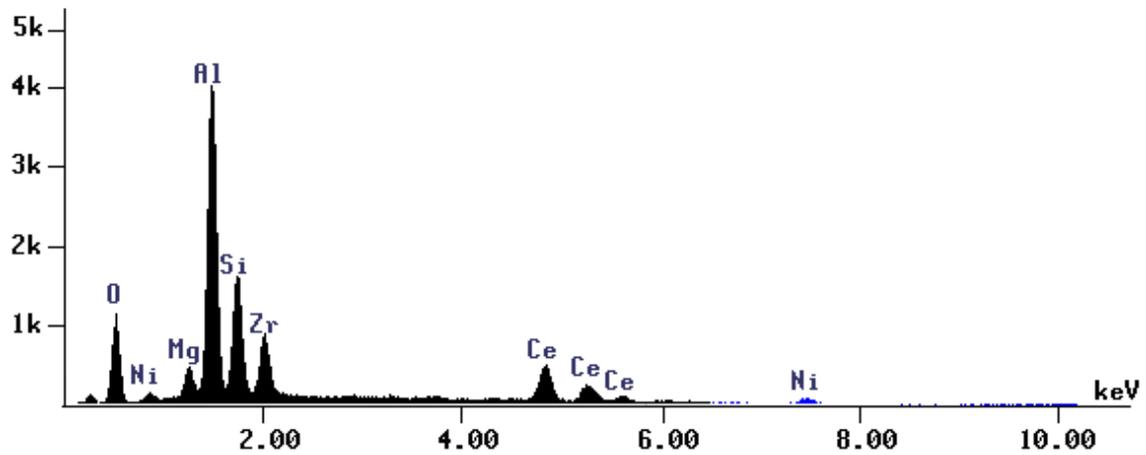


Figura 35 – Espectro EDS do catalisador usado em carros à gasolina

Tabela 4: Caracterização elemental por WDS dos contaminantes na amostra de catalisador usado

Potássio(K)	Cloro(Cl)
Enxofre (S)	Carbono (C)

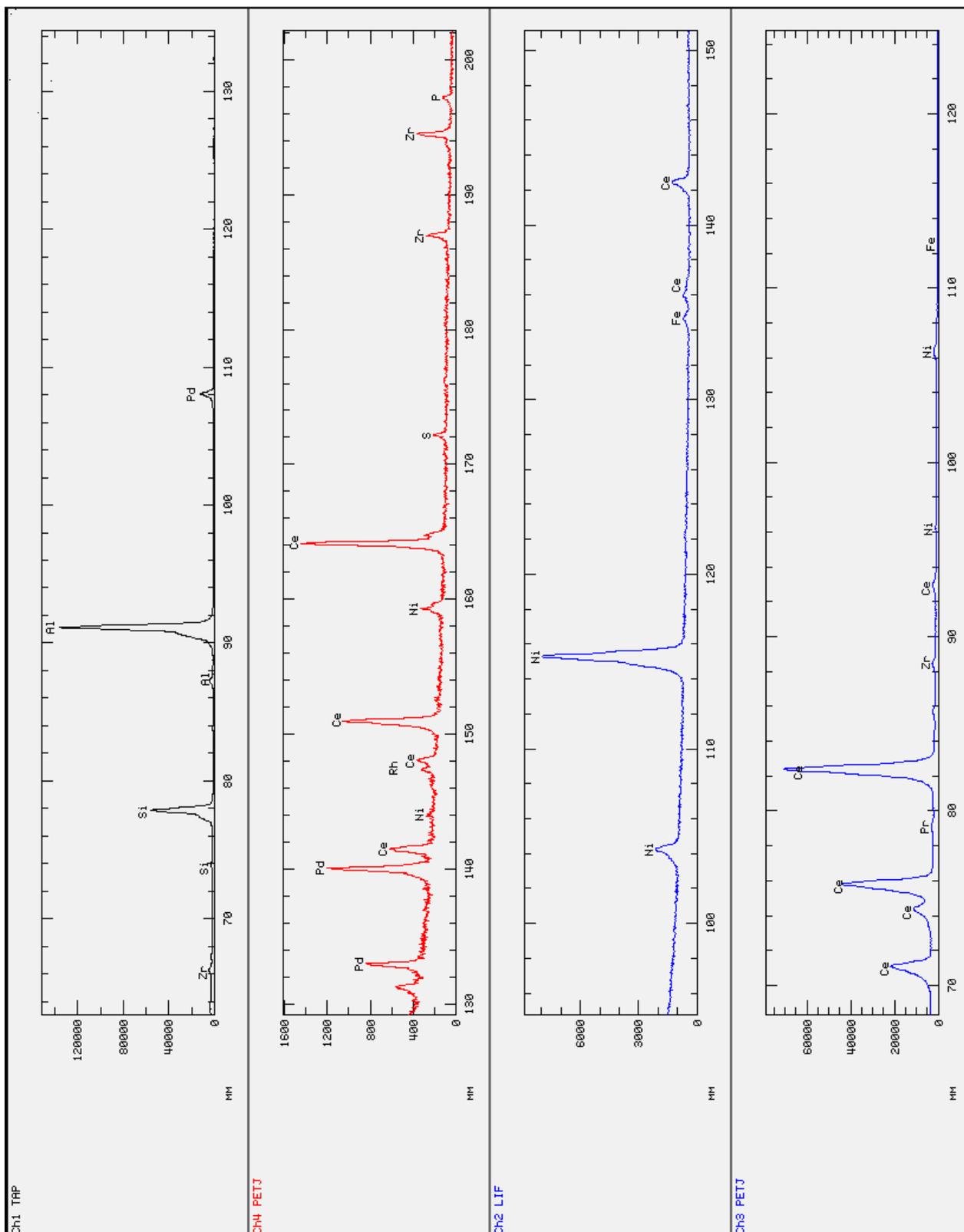


Figura 36 - Espectro WDS da amostra de catalisador usado em veículos à gasolina

Um estudo mais apurado, utilizando a microsonda, mostrou que a distribuição dos elementos químicos no catalisador não é uniforme. Na amostra do catalisador usado à gasolina (Figura 37) foram analisados vários pontos claros e escuros na borda, onde se localiza o catalisador propriamente dito, e pontos claros e escuros na cordierita, situada entre as bordas.

Observa-se que a borda se encontra bastante fragmentada, podendo esta constatação ser atribuída ao fato do catalisador sofrer uma ação erosiva devido à lixiviação causada pelos particulados resultantes da queima do combustível ou do desgaste, devido ao tempo de uso, de materiais do motor do veículo. De fato, foi verificado visualmente em alguns dos catalisadores usados quantidades significativas de fuligem (materiais particulados). A análise por microsonda (Espectro EDS, Figura 6a) mostra que a fuligem encontrada apresenta elementos característicos da gasolina e seus aditivos e dos componentes do motor, tais como Zn, Ca, Fe, Ni, S e P.

Curiosamente, na cordierita, além dos elementos característicos, foi observada a presença nos pontos claros (Espectro EDS, Figura 40) dos elementos Ce, Zr e Ni, não comuns neste material. Esta constatação sugere não conclusivamente a difusão destes elementos do catalisador (filme de alumina) para a cordierita. No caso do Ni, elemento também não comum na composição do filme de alumina, sua presença pode ter ocorrido devido à contaminação da mesma e posterior difusão desta espécie para a cordierita. Visualmente, isto pode ser verificado na Figura 39, onde ocorre uma transferência gradativa dos pontos claros do filme de alumina para o interior da cordierita.

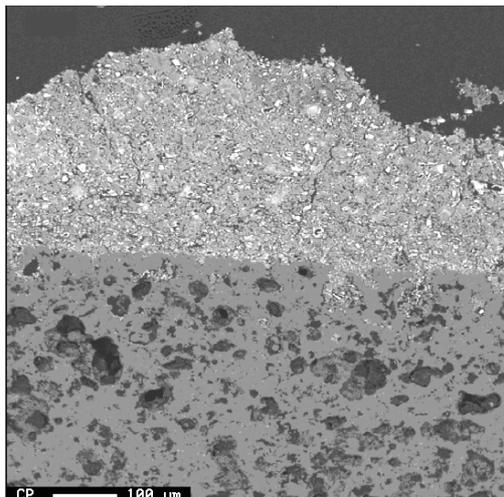


Figura 37 – Micrografia obtida por MEV do catalisador usado em carros à gasolina

### 3.2.1.3.3 – Catalisador Usado em Carros a Álcool

Já no caso do catalisador usado para veículos a álcool, são mostradas nas Figuras 38 e 39, que representam os espectros das análises por WDS e EDS, respectivamente. Os resultados indicam que não foi encontrado nenhum tipo de metal nobre. A técnica EDS identificou elementos mais leves como carbono e oxigênio, apesar de apresentar uma menor resolução frente à WDS. Provavelmente a causa está relacionada ao tipo de cristal analisador utilizado na microsonda, dependendo do valor de  $2d$  do mesmo. Segundo a equação  $n\lambda = 2d\sin\theta$  da Lei de Bragg, existe um limite de detecção, o qual restringe o aparecimento de linhas  $K_{\alpha}$  e  $K_{\beta}$  de elementos leves (O valor do comprimento de onda médio referente às linhas  $K_{\alpha}$  e  $K_{\beta}$  é superior ao valor de  $2d$ ). O resultado das análises é mostrado na Tabela 5.

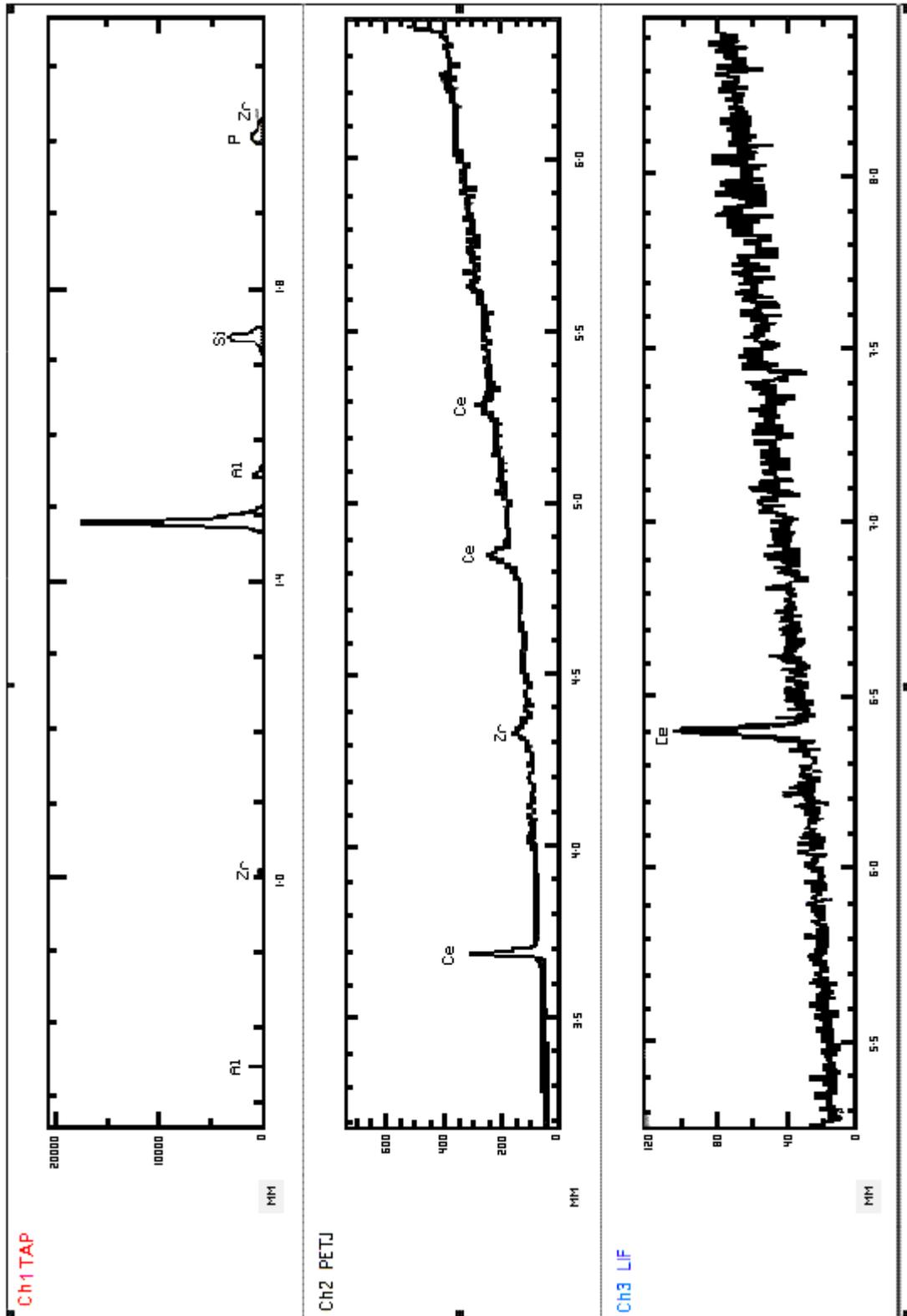


Figura 38 - Espectro de WDS para amostra de catalisador usado em veículos a álcool.

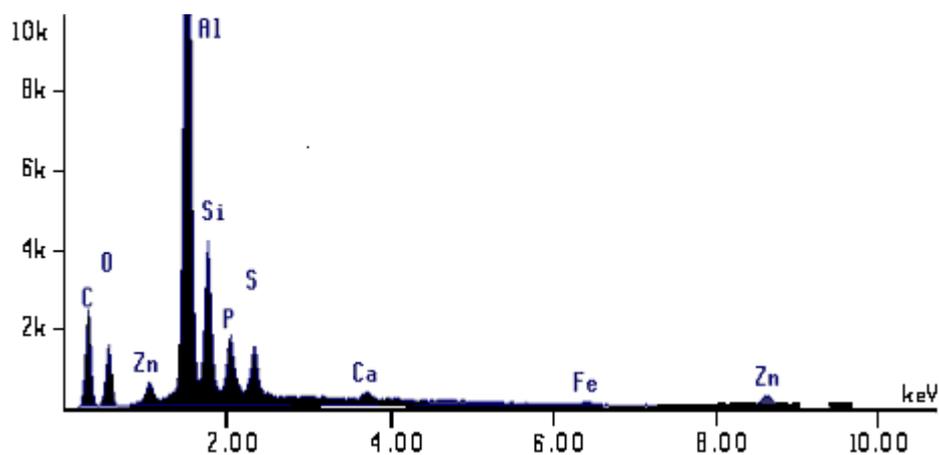


Figura 39 - Espectro de EDS de amostra de catalisador usado em veículos a álcool

**Tabela 5** - Caracterização elemental por WDS de amostra de catalisador usado para veículos à álcool

Alumínio(Al)	Cálcio (Ca)
Zinco(Zn)	Cério (Ce)
Silício (Si)	Ferro (Fe)
Zircônio (Zr)	Fósforo (P)
Carbono(C)	Oxigênio (O)

Quanto à morfologia, as Figuras 40 apresentam as micrografias obtidas por MEV ilustram que, com aumento de 2000x, é possível verificar o processo de sinterização à qual ele é submetido, com uma densificação do filme e o encapsulamento de metais.

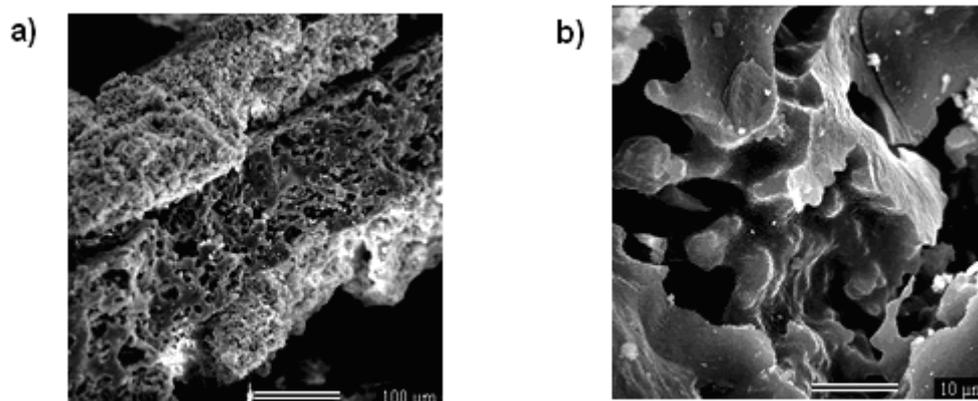


Figura 40 – Micrografias obtidas por MEV de amostras de catalisador contaminado a) aumento 200x; b) aumento 2000x

#### 3.2.1.3.4 – Fuligem

Amostras de fuligem coletada de vários catalisadores foram analisadas por MEV e Microsonda. A análise por WDS e EDS da fuligem do catalisador usado em carros à gasolina (Figuras 41 e 42) mostrou grande quantidade de carbono, enxofre, sílica, alumínio e magnésio, além de quantidades menores de fósforo, ferro e níquel. mostrou a presença de grande quantidade de carbono, uma quantidade significativa de enxofre e fósforo. O carbono presente na fuligem origina-se principalmente da partida a frio do veículo ou quando o mesmo funciona em marcha lenta devido a combustão incompleta. O fósforo e zinco contidos na fuligem são derivados do dialquil ditiofosfato de zinco (ZDDP), um aditivo do óleo usado para reduzir o desgaste por atrito do motor e a sua oxidação.

Essa fuligem, em contato com a superfície do catalisador e em altas temperaturas, pode ocasionar sua desativação química devido ao fósforo. O teor elevado de enxofre está relacionado a sua alta concentração na gasolina nacional, podendo alcançar até 1200ppm [96] , gerando concentrações significativas de  $SO_x$  nas emissões veiculares e, conseqüentemente, aumentando a possibilidade do catalisador sofrer desativação química.

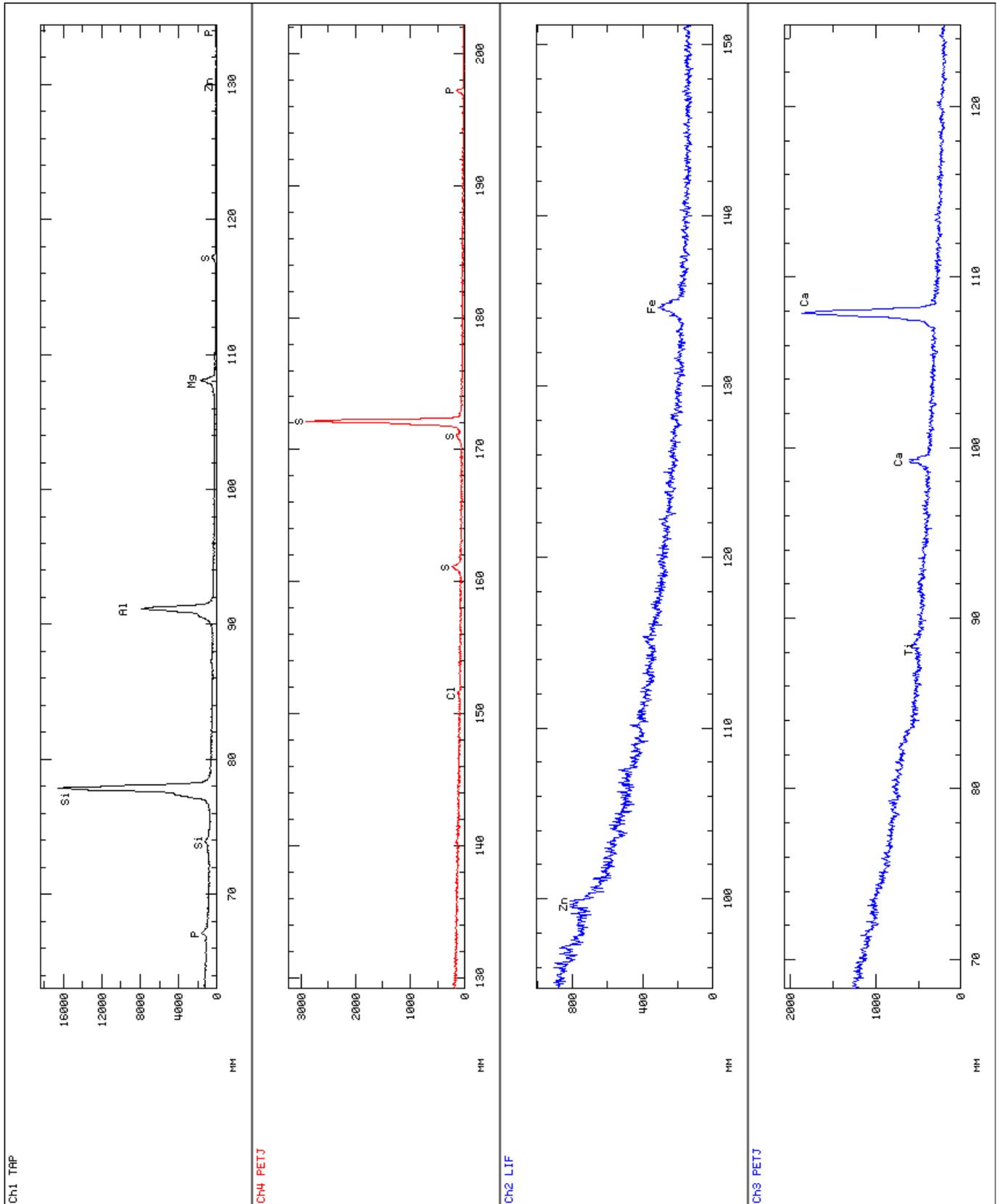


Figura 41– Espectro WDS da fuligem do catalisador usado para veículos à gasolina

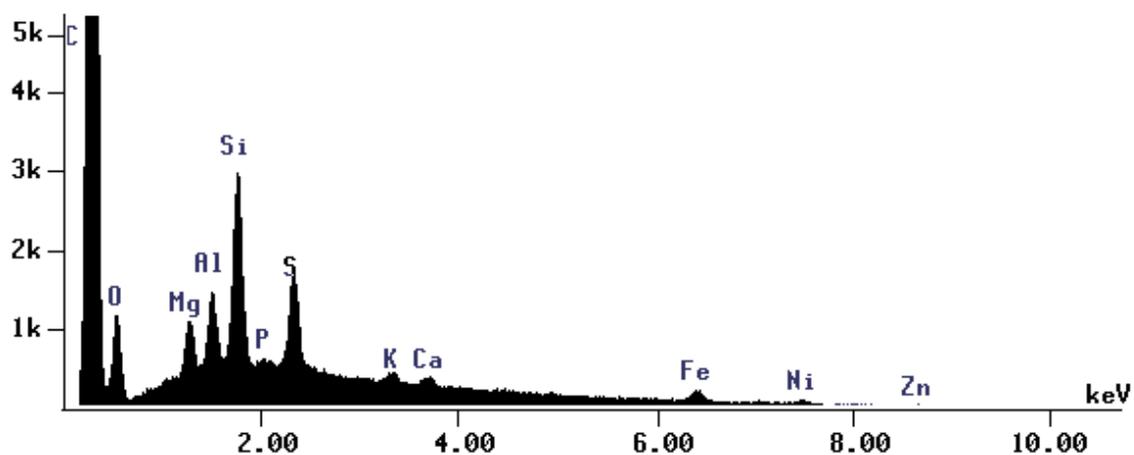


Figura 42– Espectro EDS da fuligem do catalisador usado para veículos à gasolina

A análise por MEV mostrou que a fuligem tem característica de material particulado, com tamanhos variando de 25 nm a 2  $\mu\text{m}$ , como mostra a Figura 43. Observamos partículas da ordem de microns (Figura 35a), e partículas da ordem de 25 nm dispersas e formando aglomerados da ordem de nanômetros (Figura 35b).

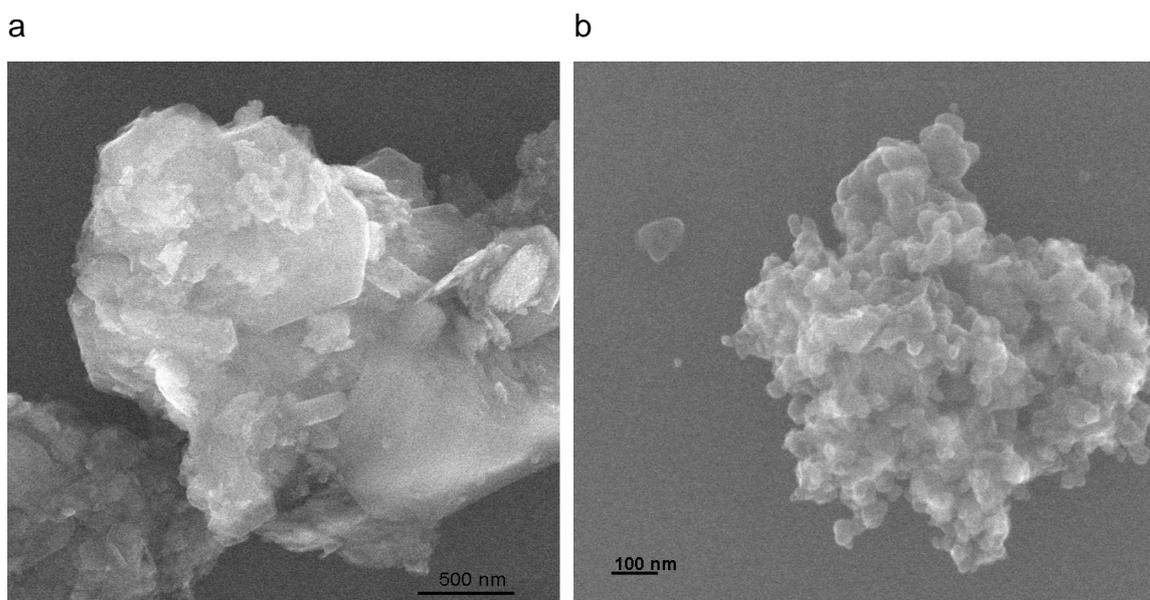


Figura 43 – Micrografias obtidas por MEV de material particulado retirados dos catalisadores automotivos usados.

A micrografia obtida por MEV mostrada na Figura 44 e a imagem da Figura 45 ilustram o entupimento por contaminantes (fuligem) de catalisadores usados. As partículas de fuligem penetram nos poros do catalisador, além de entupir os canais do monólito de cordierita.

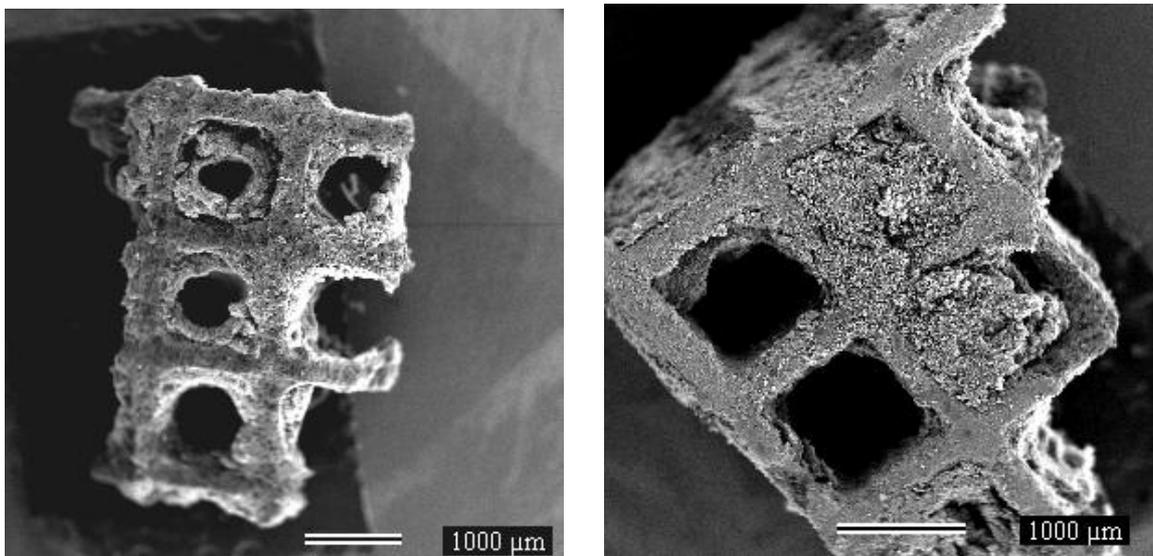


Figura 44 – Micrografias de um catalisador usado, evidenciando o entupimento das estruturas das colméias.



Figura 45 – Imagem do catalisador usado totalmente contaminado com fuligem

### 3.2.1.4 - Porosidade e Área Superficial Específica

A Tabela 6 também mostra dados de área superficial específica, volume total de poros e diâmetro médio dos poros para o catalisador novo que o usado. Por comparação dos valores de densidades obtidas por picnometria à hélio, tem-se que a densidade do catalisador usado é maior que a do catalisador novo, o que condiz com o processo de sinterização sofrido pelo catalisador usado devido ao aumento de sua densificação.

Através de uma análise mais criteriosa, a partir dos dados de adsorção gasosa, foi possível verificar grandes variações sofridas pelo catalisador usado: aumento da densidade, diminuição tanto da área superficial relacionada com mesoporo (*ABET*) como a relacionada com microporo (Método *t*). Houve também uma diminuição drástica do volume total dos poros e da fractalidade, assim como da energia de adsorção. Isto mostra um processo de densificação do filme de alumina que leva à desativação do catalisador usado.

**Tabela 6** - Características texturais dos catalisadores novos e usados

Amostra	Novo	Usado
Parâmetros		
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	3,1 ± 0,1	3,6 ± 0,1
ASE / BET (m <sup>2</sup> /g)	58 ± 3	9 ± 1
Vol. total dos poros / BJH (10 <sup>-3</sup> cm <sup>3</sup> /g)	141 ± 7	36 ± 2
Diâmetro médio dos poros (Å)	110 ± 5	39 ± 2

Na Figura 46, têm-se as isotermas de adsorção e dessorção que mostram que a amostra de catalisador novo adsorveu um volume de gás nitrogênio bastante superior (seis vezes mais), o que comprova a maior porosidade e área superficial específica do catalisador novo em relação ao usado.

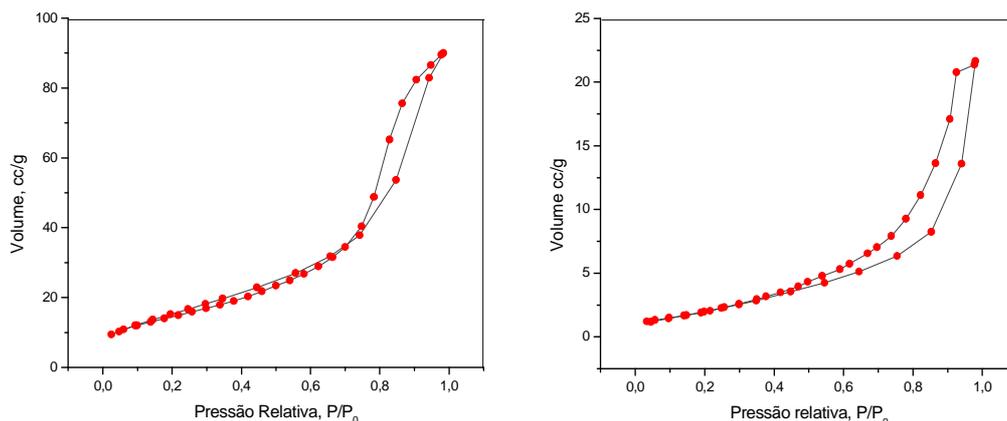


Figura 46 – Isothermas de adsorção e dessorção de amostras de catalisador:  
a) novo e b) usado

Estes resultados tornam evidentes as mudanças texturais sofridas pelo catalisador durante sua utilização. Estas mudanças, diminuição da área superficial, diminuição do volume total dos poros e aumento na densidade afetam diretamente a eficiência do catalisador automotivo.

### 3.2.2 – Estudo da Estabilidade Térmica do Catalisador Novo Comercial

Com o intuito de verificar sua estabilidade térmica, o catalisador novo para veículos à gasolina foi aquecido entre as temperaturas de 500 e 1100 °C e devidamente caracterizado.

#### 3.2.2.1 – Microscopia Eletrônica

As micrografias foram analisadas para verificação de sua morfologia e comparadas com a micrografia de um catalisador novo sem tratamento térmico. As Figuras 47 e 48 mostram essas micrografias, revelando que a 500 °C a espessura do filme de alumina praticamente não sofreu alteração. Entretanto, quando o catalisador foi aquecido a 1100 °C ocorreu uma diminuição da espessura de aproximadamente 31 μm para 15 μm, correspondendo uma redução ao redor de 52% na largura das bordas (catalisador), devido ao processo de densificação deste material em consequência de uma mudança de fase da  $\gamma$ -alumina.

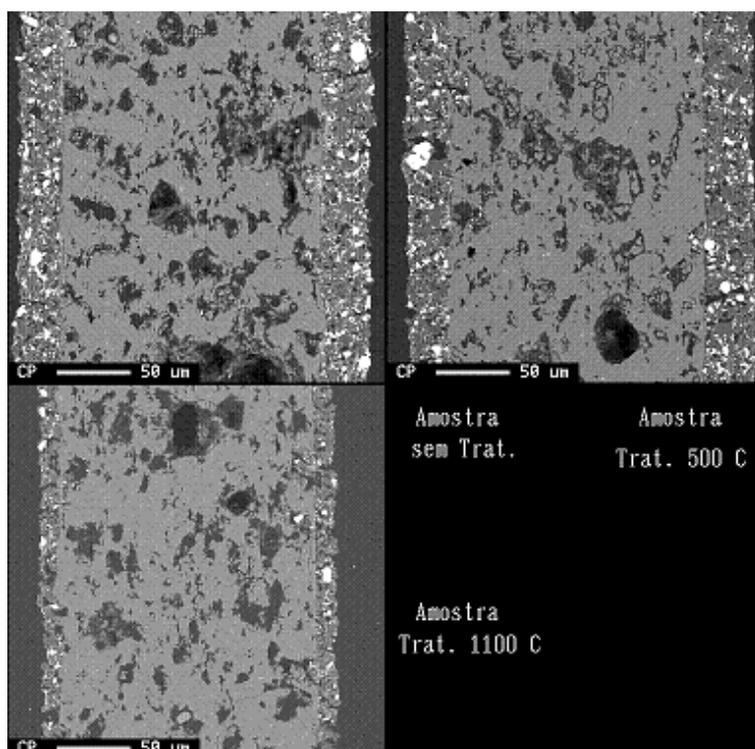


Figura 47 – Micrografias obtidas por MEV do catalisador novo com e sem tratamento térmico

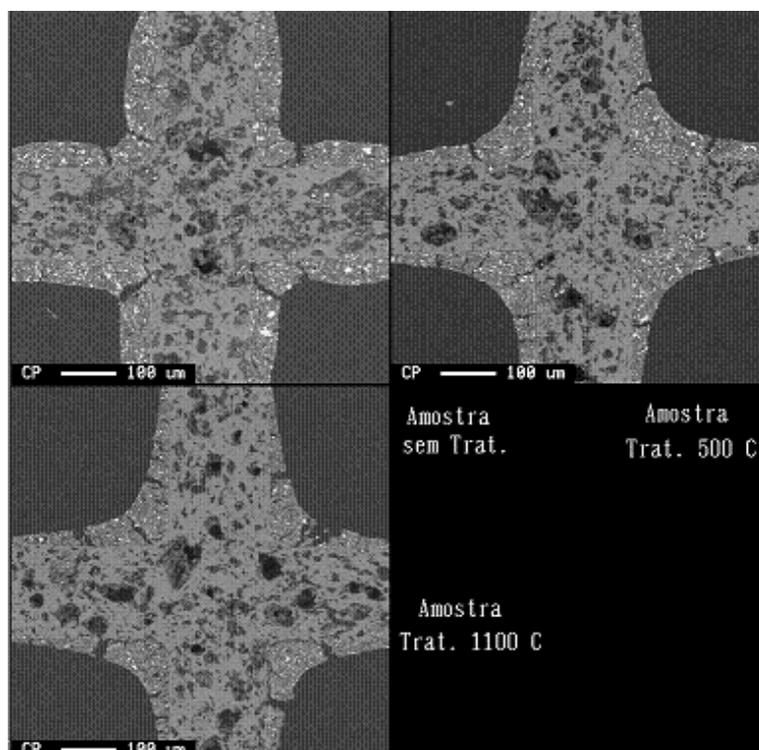


Figura 48 – Micrografias obtidas por MEV do catalisador novo com e sem tratamento térmico vistas em maior escala.

### 3.2.2.2 – Picnometria a Hélio e Adsorção de Gases

As Figuras 49, 50, 51 e 52 mostram as isotermas dos catalisadores após tratamento térmico entre 500°C e 1100°C, obtidas pela técnica de adsorção gasosa. Estas isotermas são classificadas como do tipo IV, que caracterizam materiais mesoporosos.

A Tabela 7 mostra as características texturais do catalisador novo para veículos à gasolina, após tratamento térmico nas temperaturas de 500°C, 700°C, 900°C e 1100°C. Foram obtidos dados de área superficial específica, volume total de poros e diâmetro médio dos poros nas diversas temperaturas. A constante “C” serve como referência para indicar que a interação entre o gás e o catalisador é adequada para a análise realizada.

Observa-se que a isoterma a 500°C, mostrada na Figura 49, quando comparada à isoterma sem tratamento térmico (Figura 46a), não sofreu alterações significativas.

Entretanto, os resultados mostram um decréscimo significativo da área superficial específica do catalisador com o aumento da temperatura a partir de 700°C, indicando uma baixa estabilidade térmica. É importante acrescentar que as temperaturas em que ocorreram as medições, exceto a de 1100°C, são aquelas em que o catalisador é submetido durante o funcionamento dos veículos automotivos.

**Tabela 7** - Características texturais do catalisador novo com tratamento térmico em diversas temperaturas

Temperatura	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Área superficial específica (m <sup>2</sup> /g)	Volume total de poros (10 <sup>-3</sup> cm <sup>3</sup> /g)	Diâmetro médio dos poros (Å)	C
Sem tratamento	2,2	22	47	98	104
500 °C	2,4	22	45	130	99
700 °C	2,4	15	43	129	55
900 °C	2,4	13	37	128	142
1100 °C	2,5	5	4	14	-6

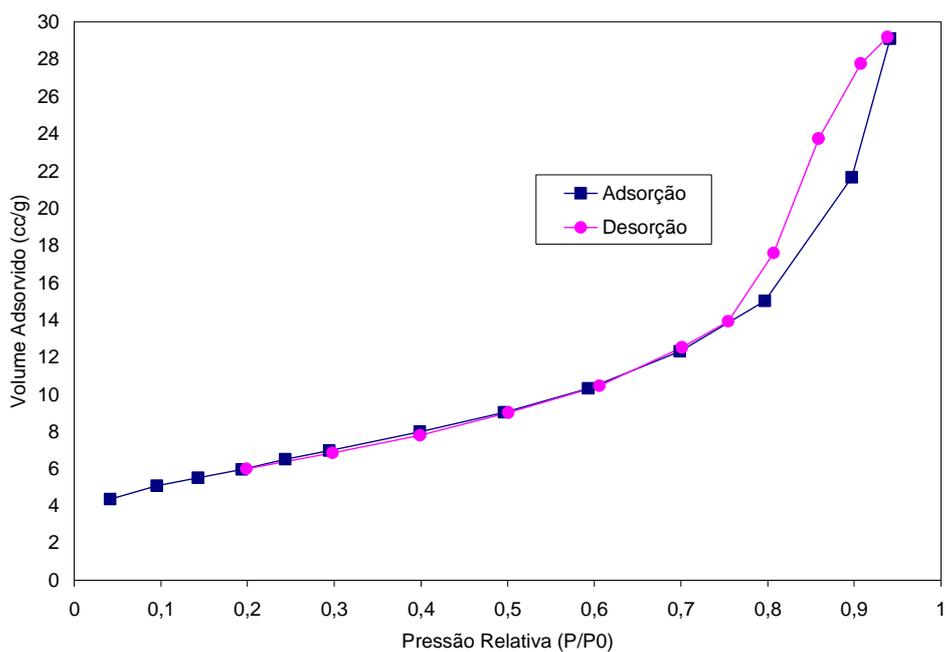


Figura 49 – Isotermas de adsorção e dessorção do catalisador novo aquecido a 500 °C

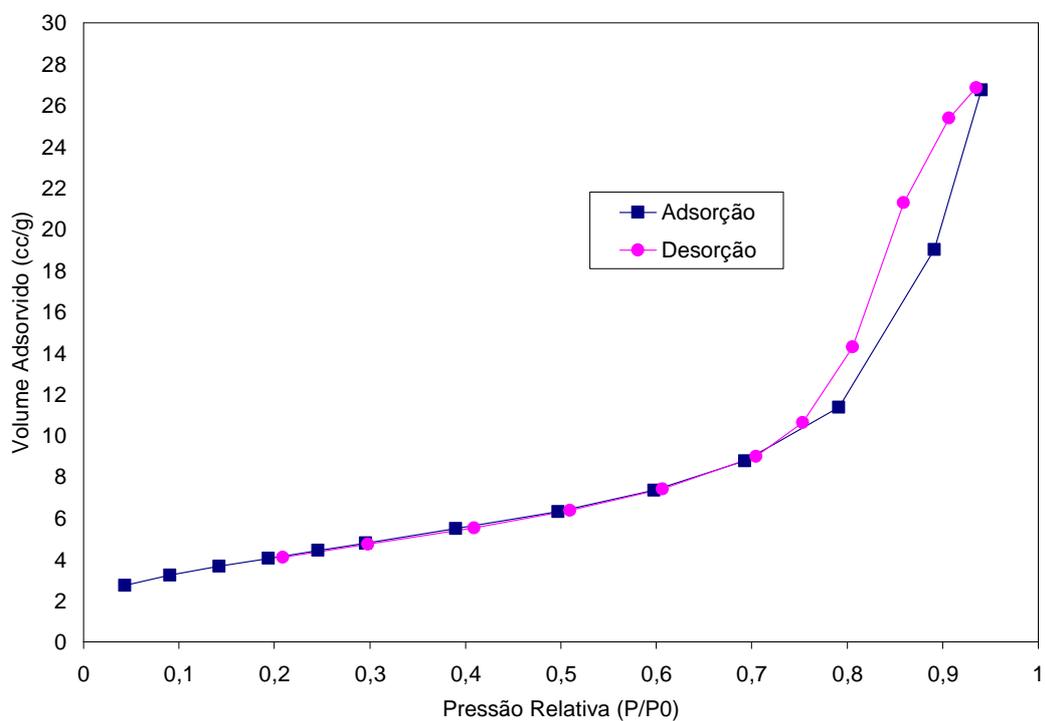


Figura 50 – Isotermas de adsorção e dessorção do catalisador novo aquecido a 700 °C

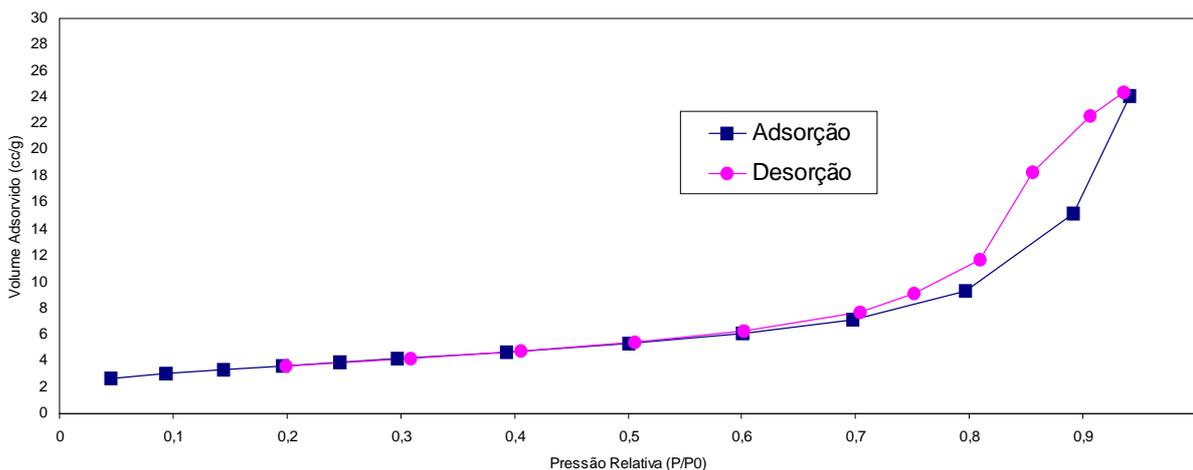


Figura 51 – Isotermas de adsorção e dessorção do catalisador novo aquecido a 900 °C.

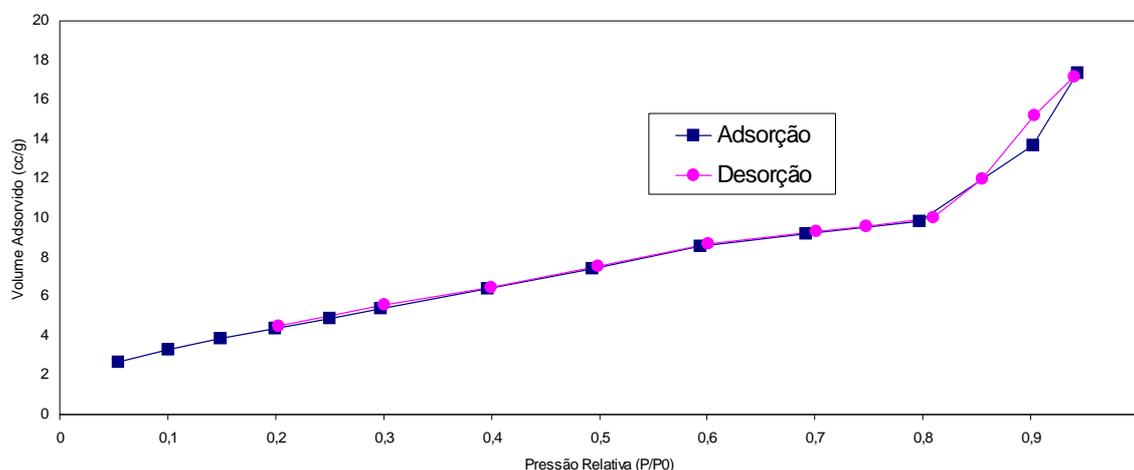


Figura 52 – Isotermas de adsorção e dessorção do catalisador novo aquecido a 1100 °C.

### 3.2.3 – Regeneração do Catalisador Usado

Os resultados obtidos nas análises de TG/DTA em atmosfera oxidante, mostrados na Figura 27a, revelam que houve uma grande perda de massa no catalisador usado devido a um evento exotérmico, indicando a queima de fuligem.

Estas informações serviram como ponto de partida para investigar a possibilidade da desativação dos catalisadores ocorrer também por causa da deposição da fuligem na sua superfície, cuja eliminação é dificultada pelo baixo teor de oxigênio nas emissões automotivas, já que elas são resultantes da queima do combustível.

Com base no exposto, foi utilizado para estudo um catalisador automotivo usado de veículo à gasolina da marca UMICORE, mostrado na Figura 53. Pelas imagens se verifica visualmente o alto grau de contaminação que ocorre devido a um excesso de fuligem.

A Figura 54 mostra a imagem do material cerâmico de um catalisador novo sem a carcaça metálica para fins de comparação.

Para estudo da regeneração do catalisador usado, as amostras foram tratadas termicamente em atmosfera especial em ciclos pré-determinados. Após este tratamento, observa-se visualmente que houve uma alteração significativa, como mostra a Figura 55.

Entretanto, apenas esta constatação não pode ser considerada como satisfatória para que tenha ocorrido a regeneração do material. Por esse motivo, foi realizada uma análise por adsorção gasosa após tratamento térmico do catalisador usado, sendo os resultados obtidos comparados com aqueles anteriores à calcinação, como mostrado na Tabela 8.

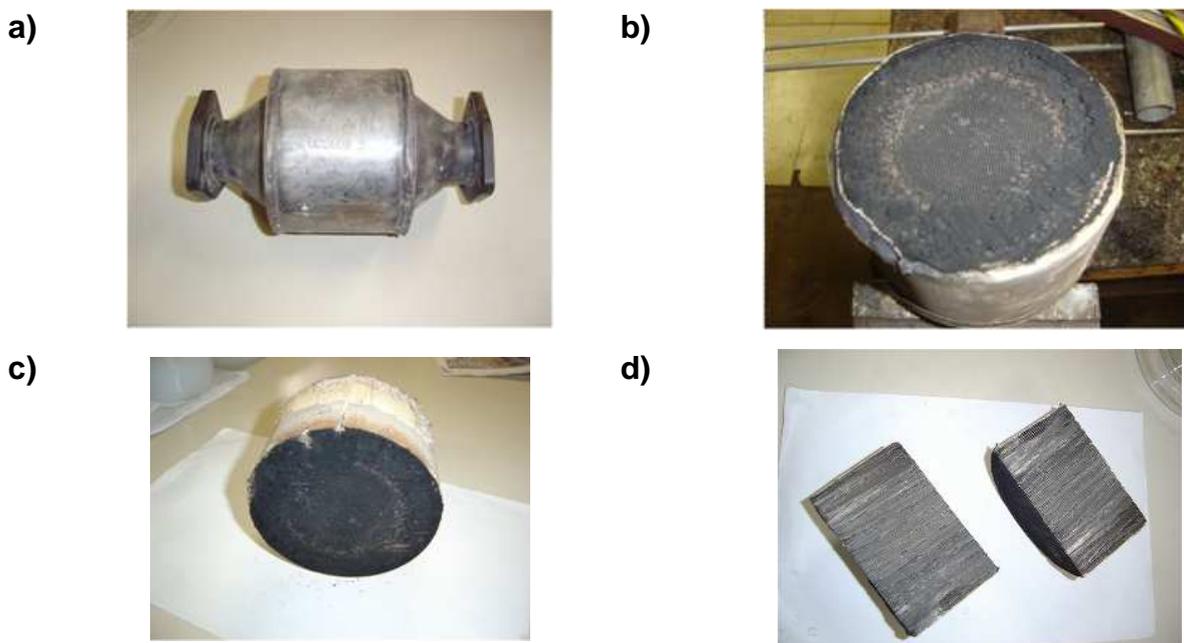


Figura 53 - Imagens da amostragem um conversor catalítico. Em “a” o catalisador inteiro com a carcaça metálica. Em “b” e “c” aparece o material cerâmico retirado da carcaça visto em ângulos diferentes, sendo a cor escura devido à fuligem. Em “d” tem-se fragmentos do catalisador retirados para estudo.



Figura 54 – Imagem do material cerâmico do catalisador novo sem a carcaça metálica.

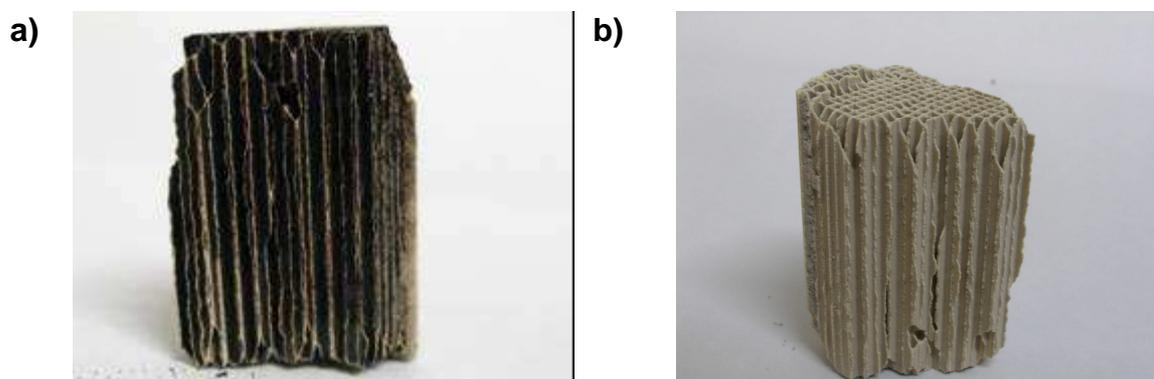


Figura 55 – Imagens do catalisador antes (a) e após o tratamento térmico (b)

A Figura 56 mostra a isoterma de um catalisador regenerado. Verifica-se que houve um aumento de sua área superficial, quando comparada a do catalisador usado, de  $4 \text{ m}^2/\text{g}$  para  $16 \text{ m}^2/\text{g}$ . O valor obtido é praticamente igual ao do catalisador novo aquecido a  $700^\circ\text{C}$ , indicando uma grande possibilidade de sua

desativação ocorrer por causa da deposição de fuligem na sua superfície, a qual é originada na combustão incompleta do combustível.

A partir deste ensaio, surgiu a idéia de se preparar uma rota para regeneração de catalisadores. Esta rota, a partir de tratamentos térmicos subsequentes, foi desenvolvida e se encontra em processo de submissão.

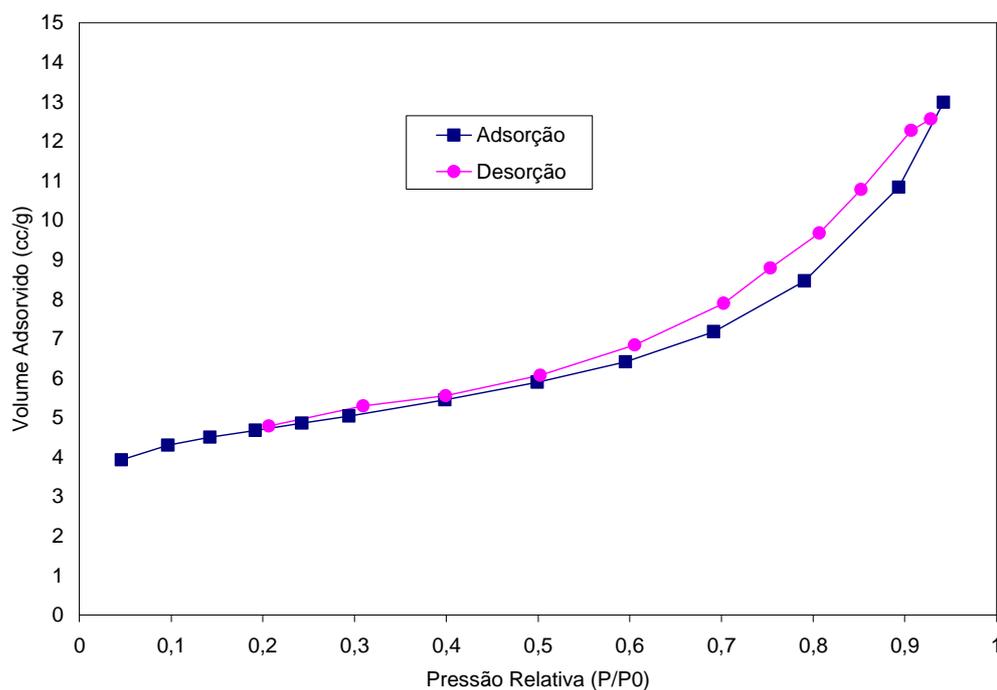


Figura 56 – Isoterma do catalisador regenerado após o tratamento térmico

**Tabela 8** - Características texturais dos catalisadores usados e regenerados

Amostra de catalisador	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Área superficial específica (m <sup>2</sup> /g)	Volume total de poros (10 <sup>-3</sup> cm <sup>3</sup> /g)	Diâmetro médio dos poros (Å)
Novo	2,2 ± 0,1	22	45	41
Novo(700 °C)	2,4 ± 0,1	15	41	54
Usado	3,6 ± 0,1	4	8	158
Regenerado	2,9 ± 0,1	16	19	25

Erro:5 %

### 3.2.4 – Análise das Emissões Veiculares

Neste estudo foi feita uma comparação das emissões automotivas de um veículo com e sem catalisador para avaliar sua influência na redução das emissões. Os parâmetros analisados foram monóxido de carbono (CO) e hidrocarbonetos (HC).

Os procedimentos adotados para amostragem destas análises são ilustrados pelas Figuras 57, 58 e 59. A Figura 57 mostra a unidade móvel com os equipamentos e acessórios utilizados nas medições. Já na Figura 58, são mostrados detalhes da amostragem no veículo onde foi realizada a coleta dos gases com e sem catalisador. Na Figura 59 é mostrado o chassi do veículo com e sem catalisador.

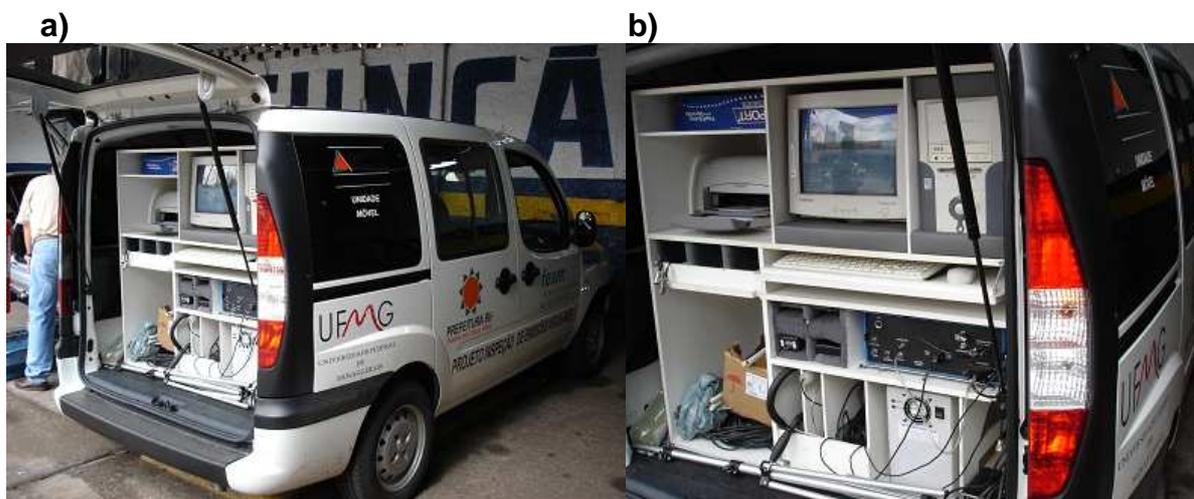


Figura 57 – Vista unidade móvel de inspeção veicular. a) Vista lateral e b) Vista do painel de controle onde são feitas as medições das análises.

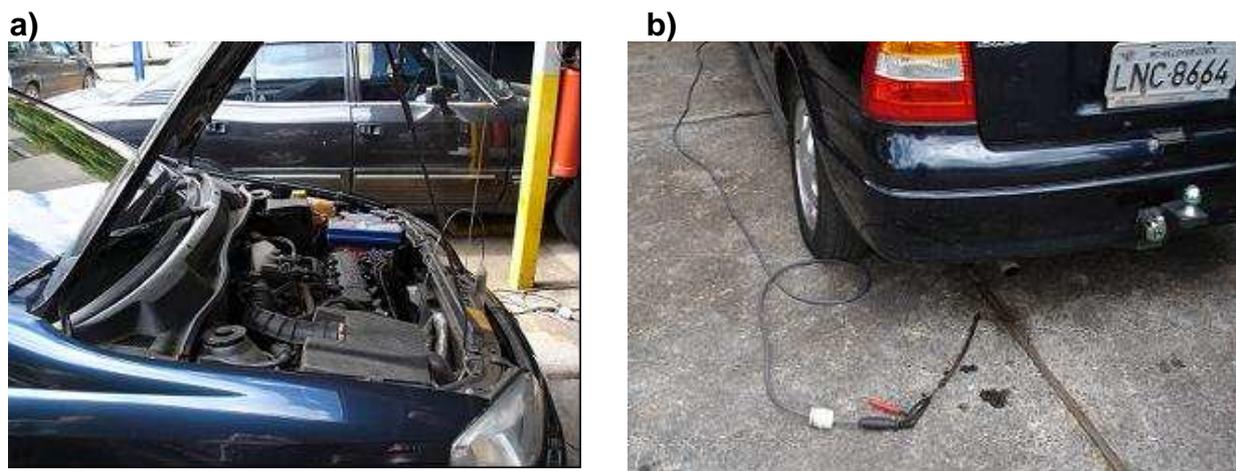


Figura 58 – Imagens do veículo submetido à inspeção veicular. a) Vista do motor onde é introduzido um sensor de ruído para medir sua rotação e outro sensor para medir a temperatura do óleo lubrificante. b) Detalhe da traseira do veículo e da sonda a ser introduzida no cano de escapamento para coleta dos gases a serem analisados.

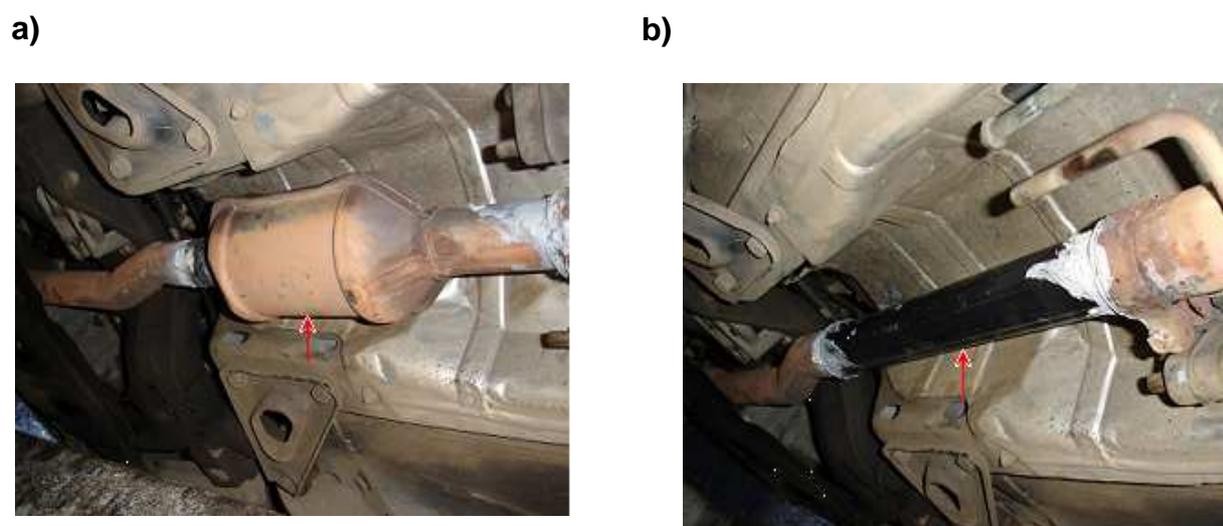


Figura 59 – a) Detalhe do chassi do veículo com o catalisador, b) Detalhe do chassi do veículo com o catalisador substituído por um duto metálico.

Os resultados da análise das medições são mostrados na Tabela 9. As medições automotivas do carro com catalisador apresentou uma emissão de CO igual a zero para marcha lenta e 0,25% ppm para 2370 rpm. No caso dos hidrocarbonetos, estes valores foram 22 ppm para marcha lenta e 23 ppm para 2370 rpm.

No carro sem catalisador, a emissão de CO igual a 0,58% para marcha lenta e 0,70% para 2500 rpm. Com relação aos hidrocarbonetos, estes valores foram 113 ppm para marcha lenta e 65 ppm para 2500 rpm.

A comparação destes resultados mostra que o catalisador apresentou uma eficiência na eliminação dos poluentes de 100% para CO em marcha lenta e de 80 % para CO em 2500 rpm. Já para os hidrocarbonetos, os valores foram de 80 % para marcha lenta e 65 % para 2500 rpm. Com exceção da eficiência do CO para marcha lenta, os demais resultados obtidos se encontram abaixo do esperado, que é de 90% no mínimo.

Outro resultado inesperado foi que as emissões gasosas de CO e HC do veículo sem catalisador, apesar de apresentarem valores mais altos em relação ao veículo com catalisador, ainda assim atenderam aos padrões previstos na legislação (1,0% para CO e 700 ppm para HC), ficando abaixo destes valores. Uma explicação plausível pode ser o aperfeiçoamento do sistema de injeção eletrônica utilizados atualmente nos veículos.

Segundo Dutra et al. [97], as medições das concentrações de monóxido de carbono (CO) e de hidrocarbonetos (HC) no escapamento de 900 automóveis da frota veicular, agrupados pelo ano de fabricação, na cidade de Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil, revelaram uma tendência de redução significativa dessas concentrações. Essa redução foi mais acentuada a partir de 1997, quando teve início a Fase L-III do PROCONVE, que reduziu o limite máximo de emissão de CO dos veículos novos de 12g/km para 2g/km. A partir dessa data, as montadoras tiveram de empregar, além de catalisadores, tecnologias para formação de mistura e controle eletrônico do motor.

**TABELA 9 – MEDIÇÃO DE GASES NAS EMISSÕES AUTOMOTIVAS – ENSAIO CONFORME RESOLUÇÃO CONAMA 7/93**

	Velocidade Angular (rpm)	% COc	HC (ppm)
Com catalisador	2370 (limite 2500)	0,25	23
	920 (intervalo 800-12000)	0,00	22
Sem catalisador	2500 (limite 2500)	0,70	65
	860 (intervalo 800-12000)	0,58	113
Limite		1,00	700

### 3.3 - CONCLUSÕES

- As análises morfológicas do catalisador comercial, utilizando micrografias obtidas por MEV, mostraram que ocorre uma distribuição heterogênea dos metais no filme de alumina, permitindo constatar que o processo utilizado para sua obtenção não é o mais eficiente;
- As análises de TG/DTA revelaram que os catalisadores automotivos, após certo tempo de uso, sofrem uma perda significativa de massa em relação ao catalisador novo. Esta perda, caracterizada por um evento exotérmico, associada à informação do alto teor de carbono na análise por EDS do catalisador usado, sugere a deposição na sua superfície de fuligem resultante da combustão incompleta, o que resultaria na sua desativação mecânica;
- A análise qualitativa das amostras do catalisador novo para veículos à gasolina, feita por microsonda eletrônica, confirma a presença do metal nobre ródio (Rh), mas não foi evidenciada a presença dos demais metais nobres esperados (Pd e Pt). Há também a confirmação da existência dos elementos constituintes da estrutura suporte de cordierita e do filme, como, por exemplo, o cério (Ce) e zircônio (Zr). Entretanto, a análise também mostra que os metais que podem apresentar alguma atividade catalítica, como o ródio, ou que podem contribuir para sua estabilidade térmica, como o Ba, La, Ce e Zr, se encontram distribuídos heterogeneamente na alumina, podendo este fato comprometer o desempenho do catalisador;
- A constatação de que o catalisador novo, quando aquecido a 700°C, apresenta uma significativa diminuição de área superficial e porosidade, revela que o mesmo possui baixa estabilidade térmica, fato que pode ser atribuído aos baixos teores dos elementos responsáveis (Ba, La, Ce, Zr) e a sua distribuição heterogênea na alumina, conforme comprovado pela análise por microsonda;

- Vários tipos de catalisadores foram analisados. Em alguns estudos nota-se que os catalisadores novos tem variações de área superficial específica entre 22 e 58 m<sup>2</sup>/g, dependendo do ano de fabricação e marca;
- Verificou-se que ocorre um processo de densificação quando o catalisador foi aquecido entre 700 e 900 °C;
- Os resultados da análise de adsorção gasosa, após tratamento térmico do catalisador usado, mostram que a desativação dos catalisadores não ocorre devido apenas à sinterização ou às reações químicas, que são as causas mais frequentemente citadas. Observou-se que o catalisador usado, após o tratamento térmico, apresentou área superficial praticamente igual a do catalisador novo aquecido a mesma temperatura. Esta constatação, junto com as análises de TG/DTA, permite supor que a principal causa de sua desativação deva ser a deposição na sua superfície da fuligem oriunda do processo de combustão. Esta informação abre uma nova perspectiva no que diz respeito aos estudos que possibilitem o aumento da vida útil dos catalisadores;
- Os resultados obtidos nas medições das emissões veiculares indicam que o catalisador apresentou uma eficiência abaixo do esperado, reforçando a idéia de que a distribuição heterogênea dos possíveis metais cataliticamente ativos na alumina possam comprometer seu desempenho;
- O fato de ter sido comprovada a diminuição significativa da área superficial e da porosidade nos catalisadores analisados serviu como idéia para se tentar fazer filmes finos pelo processo sol-gel e nano partículas a fim de se verificar a possibilidade de melhorar suas características.

## 4 – SÍNTESE DE FILMES PARA SUPORTES CATALÍTICOS A PARTIR DE DISPERSÕES COLOIDAIS (SOL)

### 4.1 – INTRODUÇÃO

Como verificado no capítulo 2, entre as várias opções de materiais utilizados como material em suportes de catalisador, a  $\gamma$ -alumina é a mais usada por manter uma área superficial elevada dentro de uma ampla faixa de temperatura (600-1000°C). Esse material é aplicado geralmente pela impregnação em um monólito de cordierita do tipo colméia. A  $\gamma$ -alumina pode também ser preparada através do processo sol-gel utilizando solução de isopropóxido de alumínio ou materiais inorgânicos como precursores [98].

No caso da utilização de materiais inorgânicos, alumina nanoparticulada pode ser obtida a partir de um sal de alumínio, a qual é posteriormente utilizada na preparação de uma dispersão coloidal. Por imersão do material cerâmico nessa dispersão, pode ocorrer a impregnação dos colóides, propiciando assim a obtenção de filmes [98].

Dentre os métodos empregados para preparação de materiais nanoestruturados e, especificamente, para a obtenção de filmes de alumina, o processo sol-gel apresenta grande viabilidade por permitir um controle rigoroso tanto da morfologia quanto do grau de pureza dos materiais obtidos [98].

O estudo dos catalisadores automotivos novos e usados levou à constatação da baixa eficiência dos filmes de alumina depositados na cordierita. Tendo em vista o exposto, foram tentadas novas rotas alternativas para a obtenção de filmes finos de alumina pelo processo sol-gel com propriedades adequadas para a deposição em suportes de cordierita.

Com este propósito, foram testadas várias dispersões coloidais, preparadas com aluminas nanoparticuladas e/ou alcóxido de alumínio, com o intuito de obter os filmes supracitados

## 4.2 - METODOLOGIA

Na obtenção das dispersões coloidais foram utilizados como precursores alcóxido de alumínio, boehmita, aluminas gama e alfa. A boehmita foi obtida por liofilização do hidróxido de alumínio precipitado e o alcóxido de alumínio foi adquirido como reagente comercial.

Para a preparação dos filmes de alumina do catalisador proposto foram testadas várias dispersões coloidais, tendo em vista a melhoria das propriedades do filme sintetizado com relação à espessura, porosidade, composição, etc.

As aluminas gama e alfa foram obtidas por calcinação da boehmita por duas horas a 800°C e a 1300°C, respectivamente. Entretanto, as tentativas de dispersá-las resultaram apenas numa dispersão parcial das mesmas. Já com o alcóxido e a boehmita, não houve dificuldade com relação a este aspecto. A boehmita foi obtida a partir da precipitação do hidróxido de alumínio, que posteriormente foi submetido ao processo de liofilização.

Nestas amostras, foram feitas medidas de área superficial e porosidade para a caracterização textural dos materiais, análise por difração de raios X para caracterização das fases e análises térmicas (TG/DTA) foram realizadas para verificar a evolução do material em função da temperatura.

As dispersões da boehmita, das aluminas gama e das aluminas alfa foram analisadas por RMN <sup>27</sup>Al para caracterização de suas estruturas.

Foram preparadas dispersões coloidais de alumina em meio aquoso com três formulações diferentes, tendo como precursores principais o isopropóxido de alumínio (**IPA**) e a boehmita (**BOE**).

Na primeira formulação (F1), mostrada na Tabela 10, foi preparado o sol contendo alcóxido de alumínio como precursor. Foram testadas dispersões em meio básico e em meio ácido. Em meio básico foi adicionado isopropanol (**IPOL**). Com relação ao meio ácido, foram utilizados o metiletilglicol (**MEG**) e o

ácido acético (**HAc**), tendo em vista a possibilidade de obtenção do gel de acetato de alumínio [99].

Já na fórmula F2, descrita na Tabela 11, prepararam-se dispersões baseadas na boehmita como precursora da alumina. Neste caso, com exceção do álcool polivinílico (**PVA**), os demais componentes tiveram suas concentrações expressas em molaridade. Na dispersão **F2SG5** foi usado, juntamente com a boehmita, o alcóxido de alumínio, tendo, por este motivo, os componentes sido expressos em função da razão molar

Por último, na F3, mostrada na Tabela 12, as dispersões foram preparadas introduzindo íons metálicos, visando a obtenção de filmes de compósitos de alumina como ocorre nos catalisadores.

**Tabela 10** – Formulações das dispersões baseadas na razão molar do componentes com relação ao IPA

	RAZÃO MOLAR					
	IPOL/ IPA	HNO <sub>3</sub> / IPA	NH <sub>4</sub> OH/ IPA	HAc/ IPA	MEG/ IPA	H <sub>2</sub> O/ IPA
<b>F1SG1</b>	27	-	0,2	-	-	50
<b>F1SG2</b>	-	-	1,0	11	-	87
<b>F1SG3</b>	-	3,0	-	-	21	170

**Tabela 11** – Formulações das dispersões baseadas na boehmita

	% p/v	CONCENTRAÇÃO MOLAR			% v/v
	BOEH	H <sub>2</sub> O	MEG	HNO <sub>3</sub>	PVA
<b>F2SG4</b>	1,2	33,3	4,1	0,3	-
		RAZÃO MOLAR			
		H <sub>2</sub> O/ IPA	MEG/ IPA	HNO <sub>3</sub> / IPA	
<b>F2SG5</b>	2,0	670	83	5,6	9,1
		CONCENTRAÇÃO MOLAR			
	BOEH	H <sub>2</sub> O	MEG	HNO <sub>3</sub>	
<b>F2SG6</b>	3,0	33,3	4,1	0,04	9,1
<b>F2SG7</b>	3,0	44,4	2,1	0,1	3,8
<b>F2SG8</b>	2,0	33,3	4,1	0,1	9,1

**Tabela 12** – Formulações das dispersões contendo íons metálicos.

	% p/v		CONCENTRAÇÃO MOLAR				% v/v
	BOEH	H <sub>2</sub> O	MEG	HNO <sub>3</sub>	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	BaAc <sub>2</sub>	PVA
<i>F3SG9</i>	3,0	33,3	4,1	0,04	0,003	-	8,2
			RAZÃO MOLAR				
<i>F3SG10</i>	1,5	H <sub>2</sub> O/ IPA 1100	MEG/ IPA 141	HNO <sub>3</sub> / IPA 9,8	-	BaAc <sub>2</sub> / IPA 0,5	-
			CONCENTRAÇÃO MOLAR				
<i>F3SG11</i>	2,0	33,3	4,1	0,09	-	0,016	7,4

A descrição da preparação no laboratório de cada uma das dispersões é relatada a seguir.

#### a) F1SG1

A dispersão foi preparada pela adição de 4,54 g de isopropóxido de alumínio a 30 mL de isopropanol. A mistura foi deixada no ultra-som por 30 minutos. Após a retirada do ultra-som, foram adicionados 20 mL de água e 0,5 mL de NH<sub>4</sub>OH com agitação, seguido de aquecimento a 80-90°C por 2 horas. O pH medido da solução ficou com o valor entre 9 a 10.

#### b) F1SG2

A preparação da dispersão em meio ácido ocorreu com 4,54 g de isopropóxido de alumínio adicionados a uma solução formada por 35,0 mL de água + 15,0 mL de ácido acético concentrado, tendo sido pH ajustado para 3-4 pelo acréscimo de 2,5 mL de NH<sub>4</sub>OH. A dispersão foi aquecida a 80-90°C por 1 hora com agitação.

#### c) F1SG3

A dispersão foi preparada pela adição de 2,00g de isopropóxido de alumínio a uma solução de 20 mL de monoetilglicol com 30 mL de água com agitação. Antes da adição, a solução foi aquecida a 80-90°C com agitação mecânica e, após a adição do alcóxido, foram acrescentados 2,0 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado. A dispersão foi agitada com aquecimento por uma hora e meia. O pH medido ficou entre 3 e 4.

**d) F2SG4**

Em substituição ao alcóxido foi preparada uma dispersão com 0,5767g de boehmita (obtida no laboratório) adicionada a 50 mL de solução formada por 30 mL de água e 20 mL de monoetilglicol. Antes da adição, a solução foi aquecida a 80-90°C com agitação e, após a adição da boehmita, foram acrescentados 1,0 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado. A dispersão foi agitada com aquecimento por 30 minutos e o pH medido ficou entre 3 e 4.

**e) F2SG5**

Uma solução, formada por 30 mL de água e 20 mL de monoetilglicol, foi aquecida a 70°C com agitação e em seguida foram adicionados 0,509g de alcóxido e 1,00g de boehmita. Após a adição, a mistura foi aquecida à ebulição com agitação, sendo desligado o aquecimento e adicionado 1,0 mL de HNO<sub>3</sub> à solução ainda quente com agitação. A solução ficou sob agitação até esfriar a temperatura ambiente e então foram adicionados 5,0 mL de PVA para correção a viscosidade e minimização da “quebra” do filme após a impregnação da dispersão coloidal no suporte de cordierita. O pH medido da dispersão ficou com o valor entre 3 e 4.

**f) F2SG6**

A dispersão foi obtida pela adição de 1,500g de boehmita em 50 mL de solução, formada pela mistura de 30 mL de água com 20 mL de monoetilglicol, com agitação magnética e aquecimento a 80°C. A dissolução da boehmita ocorreu pela adição de 0,15 mL de HNO<sub>3</sub> e, em seguida, a dispersão foi aquecida durante 30 minutos com agitação.

Ao final deste período, o aquecimento foi desligado e a solução foi resfriada com agitação até a temperatura ambiente para, em seguida, serem adicionados 5 mL de álcool polivinílico (PVA). O pH medido ficou entre 3 e 4.

**g) F2SG7**

A dispersão foi obtida pela adição de 1,50g de boehmita em 50 mL de solução, formada pela mistura de 40 mL de água com 10 mL de monoetilglicol, com

agitação magnética. A solução foi aquecida com agitação a 90°C durante 15 minutos e, em seguida, foram adicionados cerca de 0,50 mL de HNO<sub>3</sub>, causando o mesmo a dissolução da boehmita. O aquecimento foi desligado e a solução foi resfriada com agitação até a temperatura ambiente e, na seqüência, foram adicionados 2,0 mL de álcool polivinílico (PVA) e a solução foi agitada por mais 30 minutos. A solução apresentou pH entre 3 e 4.

#### **h) F2SG8**

Esta dispersão foi obtida pela adição de 1,00g de boehmita a 50 mL de solução, formada pela mistura de 30 mL de água com 20 mL de monoetilglicol, com agitação magnética. A solução foi aquecida com agitação a 90°C durante 20 minutos e, em seguida, foram adicionados cerca de 0,50 mL de HNO<sub>3</sub>, que causou a dissolução da boehmita. O aquecimento foi desligado e a solução resfriada com agitação até a temperatura ambiente e, na seqüência, foram adicionados 5,0 mL de álcool polivinílico (PVA) e a solução foi agitada por mais 30 minutos. O pH solução ficou entre 3 e 4.

#### **i) F3SG9**

Esta preparação teve o objetivo de verificar a estabilidade da dispersão, quando adicionado a ela um íon metálico, e como esta alteração influencia na obtenção do filme de alumina dopado com o metal na cordierita. Com esta finalidade foram adicionados a 50 mL de solução, formada pela mistura de 30 mL de água com 20 mL de monoetilglicol, 1,50g de boehmita com agitação magnética. A solução foi aquecida com agitação a 80-90°C e acidificada com cerca de 0,15 mL de HNO<sub>3</sub>, ficando com o pH em torno de 3 a 4. Em seguida, foram adicionado 60 mg de nitrato férrico e o aquecimento foi desligado, sendo a solução resfriada com agitação até a temperatura ambiente para, em seguida, serem adicionados 4,5 mL de álcool polivinílico (PVA).

#### **j) F3SG10**

A obtenção desta dispersão ocorreu pela adição a 50 mL de solução, formada pela mistura de 30 mL de água com 20 mL de monoetilglicol, de 0,750g de

boehmita e 0,300g de isopropóxido de alumínio com agitação magnética. Após a adição, a solução foi aquecida com agitação a 80-90°C e acidificada com cerca de 1,00 mL de HNO<sub>3</sub>, ficando com o pH em torno de 3 a 4.

Em seguida foram acrescentados 0,200g de acetato de bário e o aquecimento foi desligado após sua dissolução. A solução foi resfriada com agitação até a temperatura ambiente.

#### **k) F3SG11**

A dispersão foi preparada pela adição a 50 mL de solução, formada pela mistura de 30 mL de água com 20 mL de monoetilglicol, de 1,00 g de boehmita com agitação magnética. Após a adição, a solução foi aquecida com agitação a 80-90°C e acidificada com cerca de 0,3 mL de HNO<sub>3</sub>, ficando com o pH em torno de 3 a 4.

Em seguida foram acrescentados 0,200g de acetato de bário e o aquecimento foi desligado após sua dissolução. A solução resfriada com agitação até a temperatura ambiente, tendo sido adicionados, após o resfriamento, 4,0 mL de PVA.

Para a obtenção do filme, o pedaço de cordierita ficou imerso no sol por 5 minutos e, depois de decorrido o tempo, foi retirado e seco em estufa a 80°C por uma hora. Em seguida, o material impregnado com a dispersão foi aquecido em mufla a 600°C por 2 horas com taxa de aquecimento de 10°C/min

Com o intuito de obter as dispersões mais adequadas para síntese de filmes alumina, elas foram testadas variando a quantidade do precursor, tempo, temperatura e a acidez. Além da água como solvente, foram utilizados compostos orgânicos como isopropanol, álcool polivinílico e monoetilglicol. Para ajuste de pH foram utilizados hidróxido de amônio e ácido nítrico.

Para as medidas de viscosidade das dispersões coloidais foi utilizado o viscosímetro de Ostwald. E nas medidas de densidade foi utilizada a técnica de

picnometria líquida. Para ambas as medidas, foi utilizado como líquido de referência água destilada. O pH foi medido utilizando-se fita medidora Merck.

Na síntese dos filmes de alumina para a obtenção de um catalisador proposto foram utilizados como suporte pedaços de cerâmicas de cordierita. Este material foi fornecido pelo fabricante no Brasil (DEGUSSA) de catalisadores automotivos comerciais. Deste monólito foram obtidos pedaços, cujo tamanho é de aproximadamente 2x2x2cm, para serem utilizados como suporte dos filmes sintetizados pelo o processo sol-gel. Os filmes foram preparados por imersão durante 5 a 10 minutos dos pedaços de cordierita nas dispersões coloidais obtidas, citadas anteriormente.

Após a imersão, os pedaços de cordierita foram secos em estufa a 80°C por 1 hora e em seguida foram aquecidos em mufla com aquecimento programado de 300°C por hora.

Para caracterização do filme na cordierita, além da adsorção gasosa e porosimetria, foram feitos estudos da sua morfologia por microscopia eletrônica de varredura. Para análise de sua composição, utilizamos microsondas EDS e WDS. As análises por microsonda foram utilizadas também para mapeamento do elemento alumínio por EDS e WDS, entre outros, permitindo assim uma melhor visualização do filme na superfície da cerâmica devido ao contraste. Estas técnicas já foram descritas anteriormente.

## **4.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **4.3.1- OBTENÇÃO DA BOEHMITA, $\gamma$ - ALUMINA e $\alpha$ - ALUMINA**

A obtenção das aluminas foi comprovada pelas Figuras 60, 61 e 62, que mostram os difratogramas de Raios X da boehmita,  $\gamma$ -alumina e  $\alpha$ -alumina, respectivamente. As fases da alumina foram identificadas a partir de dados das distâncias interplanares e de suas intensidades relativas em fichas disponíveis na literatura.

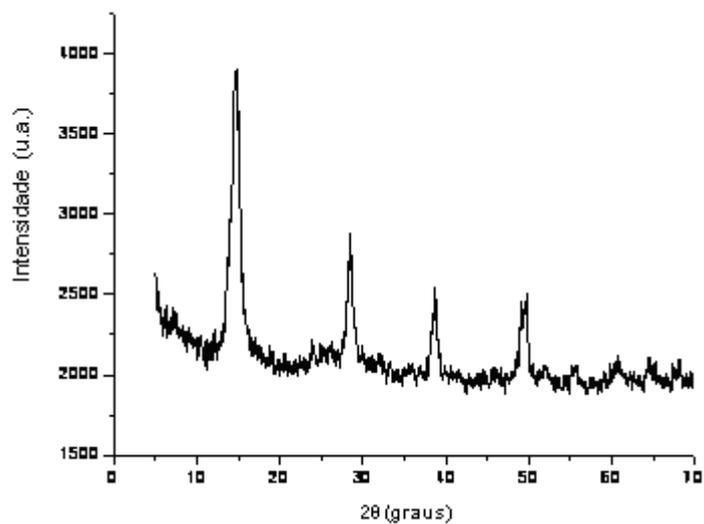


Figura 60 – Difratoograma de Raios X da boehmita

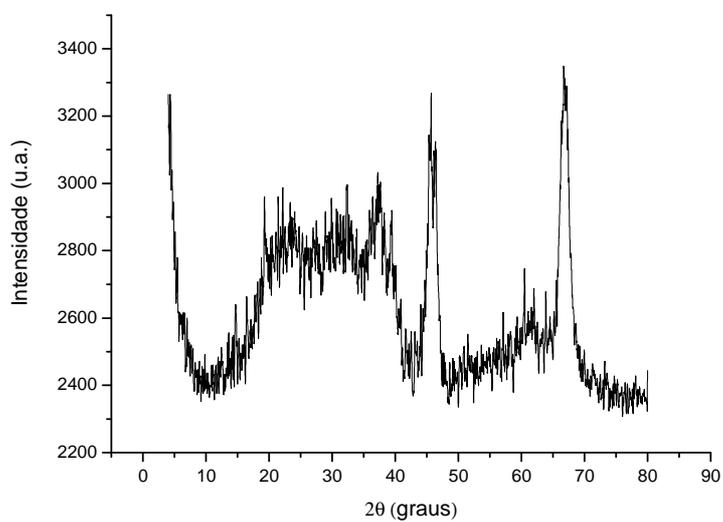


Figura 61 – Difratoograma de Raios X da  $\gamma$ -alumina

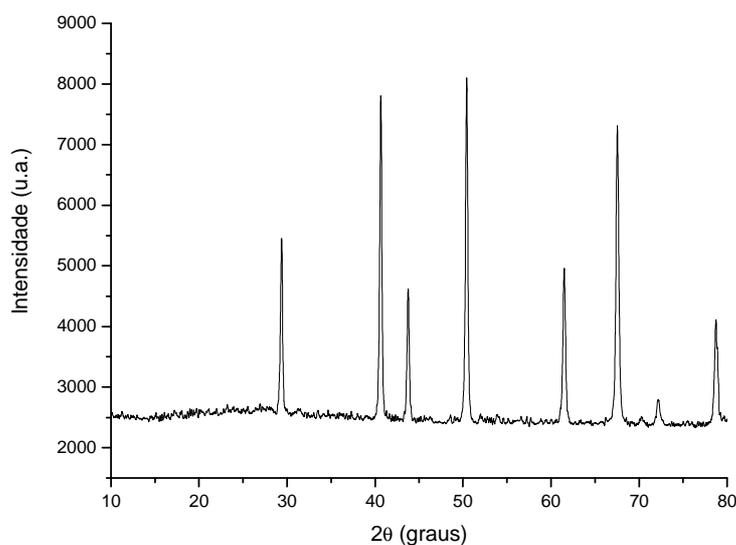


Figura 62 – Difratoograma de Raios X da  $\alpha$ -alumina

#### 4.3.2 - ESTUDO DAS DISPERSÕES POR ESPECTROSCOPIA DE RMN $^{27}\text{Al}$

Para caracterização das dispersões e soluções por RMN  $^{27}\text{Al}$  foram preparadas uma solução de nitrato de alumínio 0,1 mol/L e dispersões coloidais da boehmita,  $\gamma$ -alumina e  $\alpha$ -alumina. Todas as preparações foram feitas em água com ajuste do pH para ~3 de forma a torná-las mais estáveis ao processos de polimerização e/ou gelificação [1].

Na Figura 63 observa-se o espectro da solução de  $\text{Al}^{3+}$  onde podem ser notados um sinal intenso  $\delta(^{27}\text{Al}) = 0,7779$  ppm característico de dímeros de estrutura  $[\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_8]^{4+}$  e um sinal fraco porém largo  $\delta(^{27}\text{Al}) = 67,2981$  ppm não esperado, já que o mesmo geralmente é resultante de estruturas de alumínio mais complexas como o polication “Keggin”  $\text{Al}_{13} [\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{OH}_2)_{12}]^{7+}$  e que podem ocorrer a partir de soluções de alumínio em valores de pH mais elevados [72].

Uma possibilidade para explicação do resultado inesperado pode ser a presença de alumínio no material cerâmico do qual a sonda de RMN é constituída, segundo Dressler et al [72].

Na Figura 64 é mostrado o espectro de RMN  $^{27}\text{Al}$  da dispersão de boehmita. Constatou-se no espectro um sinal de pouca intensidade e agudo  $\delta(^{27}\text{Al})= 0,4166$  ppm não encontrado na literatura e um sinal também de baixa intensidade  $\delta(^{27}\text{Al})= 7,646$  ppm atribuído à estrutura semelhante a da boehmita [100]. O sinal intenso e largo  $\delta(^{27}\text{Al})= 70,2$  ppm encontra-se próximo do observado na literatura para o alumínio tetraédrico central em policátions  $\text{Al}_{13}$  [101, 102].

Com relação ao espectro de RMN  $^{27}\text{Al}$  da dispersão da  $\gamma$ -alumina, mostrado na Figura 66, foi observada a ausência do sinal associado à boehmita, como esperado, e um sinal intenso e largo  $\delta(^{27}\text{Al})= 70,8$  ppm, que pode ser atribuído ao alumínio tetraédrico central no policátion  $\text{Al}_{13}$ , e um sinal fraco e agudo  $\delta(^{27}\text{Al})= 0,246$  ppm. Uma possibilidade, embora não conclusiva, seria a atribuição deste sinal a grupos  $\text{AlO}_6$  incorporados a policátions  $\text{Al}_{13}$ .

Já no espectro da dispersão de  $\alpha$ -alumina, visto na Figura 67, ocorreu apenas um sinal intenso e largo  $\delta(^{27}\text{Al})= 70,1$  ppm, segundo Acosta et al [103], os sinais de RMN de  $^{27}\text{Al}$  podem ser divididos em três regiões do espectro: 50-80 ppm para alumina tetra coordenada ( $\text{AlO}_4$ ), 30-40 ppm para alumina pentacoordenada ( $\text{AlO}_5$ ) e 10 a 20 ppm para alumina hexacoordenada ( $\text{AlO}_6$ ).

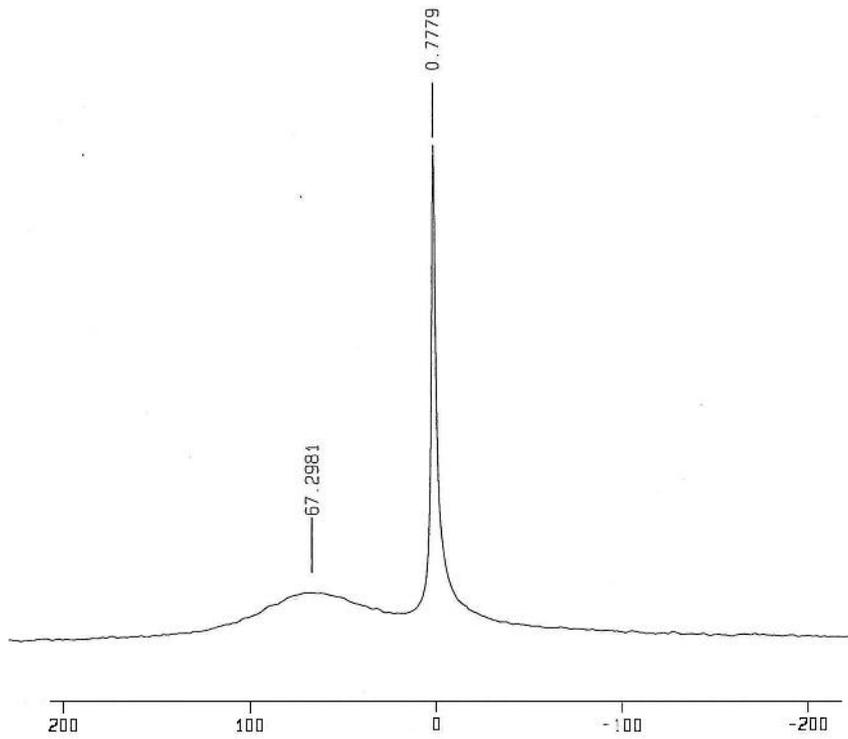


Figura 63 – Espectro de RMN  $^{27}\text{Al}$  da solução de  $\text{Al}^{3+}$

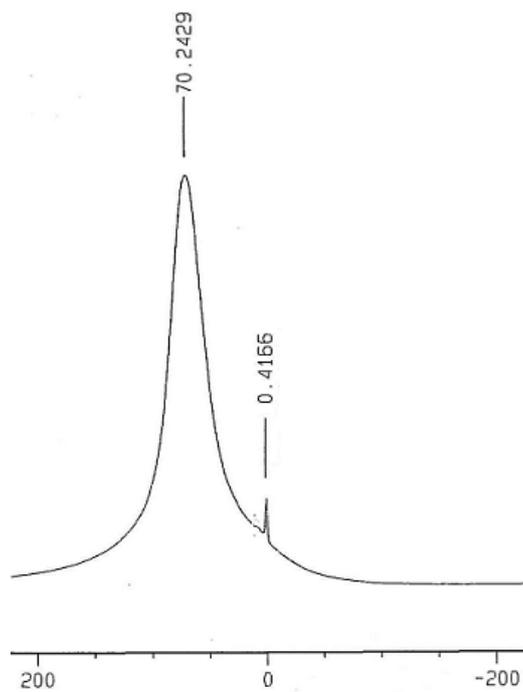


Figura 64 – Espectro de RMN  $^{27}\text{Al}$  da dispersão de boehmita

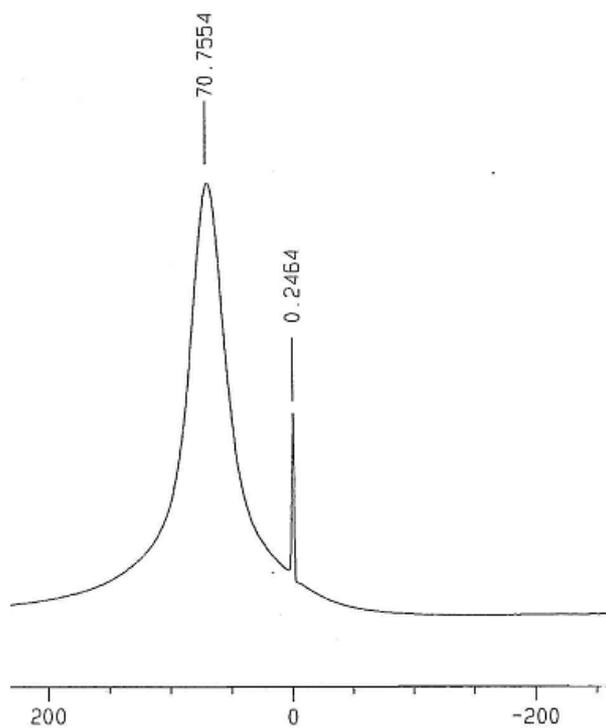


Figura 65 – Espectro de RMN  $^{27}\text{Al}$  da dispersão da  $\gamma$ -alumina

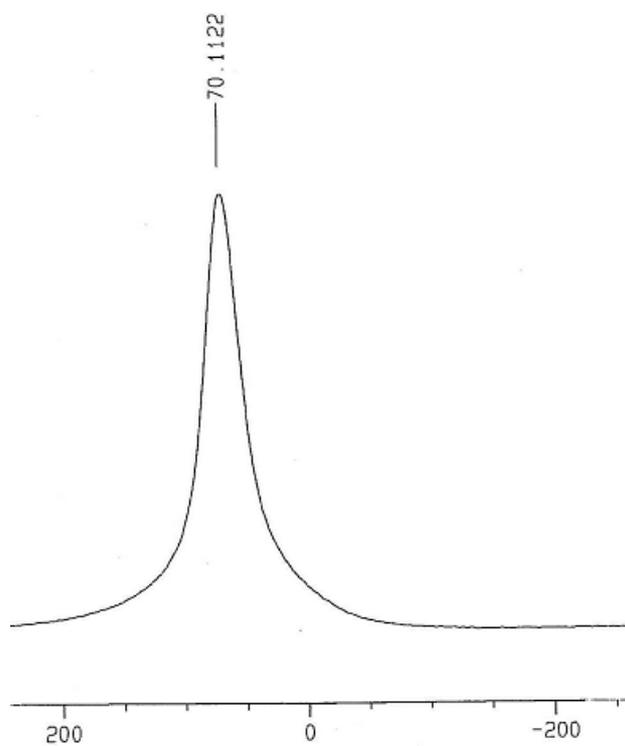


Figura 66 – Espectro de RMN  $^{27}\text{Al}$  da dispersão da  $\alpha$ -alumina

### 4.3.3 – SÍNTESE DOS FILMES DE ALUMINA PELO PROCESSO SOL-GEL

A preparação das dispersões coloidais foi realizada com os seguintes objetivos:

- Obter uma dispersão de alumina com uma viscosidade adequada à superfície do suporte de cordierita;
- Propiciar a obtenção do filme de  $\gamma$ -alumina no suporte de cordierita a partir de sua imersão na dispersão coloidal e posterior tratamento térmico.

Inicialmente foram preparadas dispersões, utilizando o isopropóxido de alumínio como precursor. Os resultados são mostrados na Tabela 13. A dispersão **F1SG1** mostrou-se instável, gelificando em um dia. Esta instabilidade pode ser atribuída o meio básico, que favorece a hidrólise/polimerização do alcóxido. Considerando esta possibilidade, foi testada a obtenção da dispersão em meio ácido.

**Tabela 13** – Resultados das formulações das dispersões baseadas na razão molar dos componentes com relação ao IPA

SOL	RAZÃO MOLAR					
	IPOL/ IPA	HNO <sub>3</sub> / IPA	NH <sub>4</sub> OH/ IPA	HAc/ IPA	MEG/ IPA	H <sub>2</sub> O/ IPA
<b>F1SG1</b>	27	-	0,2	-	-	50
<b>F1SG2</b>	-	-	1,0	11	-	87
<b>F1SG3</b>	-	3,0	-	-	21	170
	pH		Viscosidade (cp)		Filme ( $\mu$ m)	
<b>F1SG1</b>	~ 9,0		Gelificou		-	
<b>F1SG2</b>	~ 3,0		1,8		-	
<b>F1SG3</b>	~ 3,0		5,0		~ 10	

A dispersão **F1SG2** apresentou estabilidade, conforme as medidas de viscosidade mostradas na Tabela 14.

**Tabela 14** – Medidas da viscosidade da dispersão F1SG2 em função do tempo.

Tempo (dia)	Viscosidade (centipoise)
1	1,8
9	1,8
22	1,9

Embora o ácido acético favoreça a solubilização do alcóxido em meio ácido, a dispersão obtida apresentou baixa viscosidade e alta estabilidade, propriedades que não favorecem a gelificação nos poros do suporte e, conseqüentemente, a formação do filme. Esta constatação foi obtida pelas análises por MEV, mostradas na Figura 67, que confirmam o previsto.

Outra tentativa foi a substituição do ácido acético por monoetilglicol e a redução da quantidade de alcóxido. Ambas as medidas foram adotadas para favorecer a sua solubilização em meio ácido, sendo utilizado o ácido nítrico para ajustar o pH. Dessa forma, foi preparada a dispersão **F1SG3**

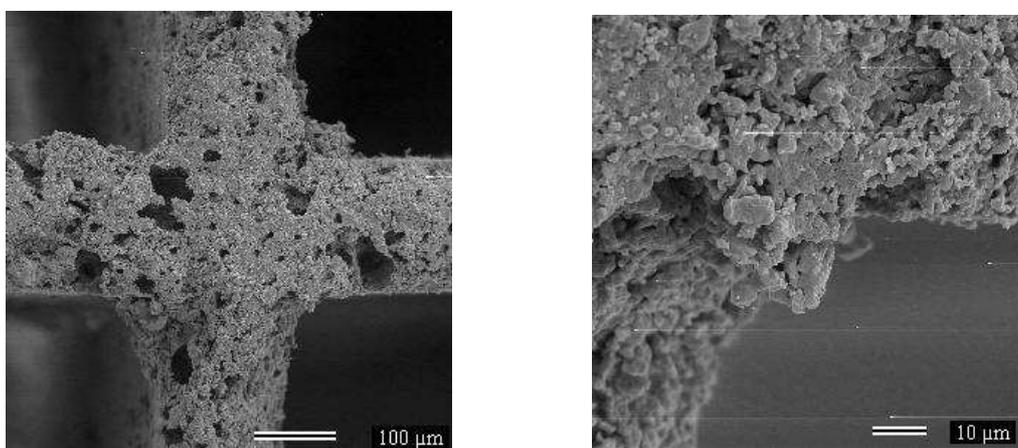


Figura 67 – Micrografias obtidas por MEV da cordierita após sua imersão na dispersão F1SG2 mostrando que não ocorreu formação do filme de alumina.

.Como mostrado na Tabela 15, ocorreu uma variação da viscosidade em função do tempo, indicando a possibilidade de formação de gel nos poros da cordierita.

**Tabela 15** – Medidas da viscosidade da dispersão F1SG3 em função do tempo

Tempo (dia)	Viscosidade (centipoise)
0	5,0
3	5,1
19	6,7
30	8,1

A amostra foi analisada pelo MEV e microsonda. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 68. As micrografias obtidas por elétrons secundários e elétrons retro-espalhados mostram que ocorreu a formação do filme. O mapeamento do Al por EDS reforça esta constatação, já que a concentração de Al no filme de alumina é maior que na cordierita.

Apesar do êxito alcançado, a dispersão obtida apresenta o inconveniente de utilizar alcóxido de alumínio, que é um reagente comercial importado. Por este motivo, foram feitas tentativas de obter uma dispersão com sua substituição por outro reagente mais acessível que fornecesse o mesmo resultado.

Como o laboratório de materiais nanoestruturados faz síntese de aluminas nanoparticuladas, foram consideradas como opções a boehmita e a  $\gamma$ -alumina, ambas por possuírem elevadas áreas superficiais. Os testes de dispersão no laboratório mostraram que, entre as duas, a boehmita se dispersa mais facilmente, tendo sido escolhida por esta razão. Os resultados obtidos a partir das dispersões de boehmita são mostrados na Tabela 16

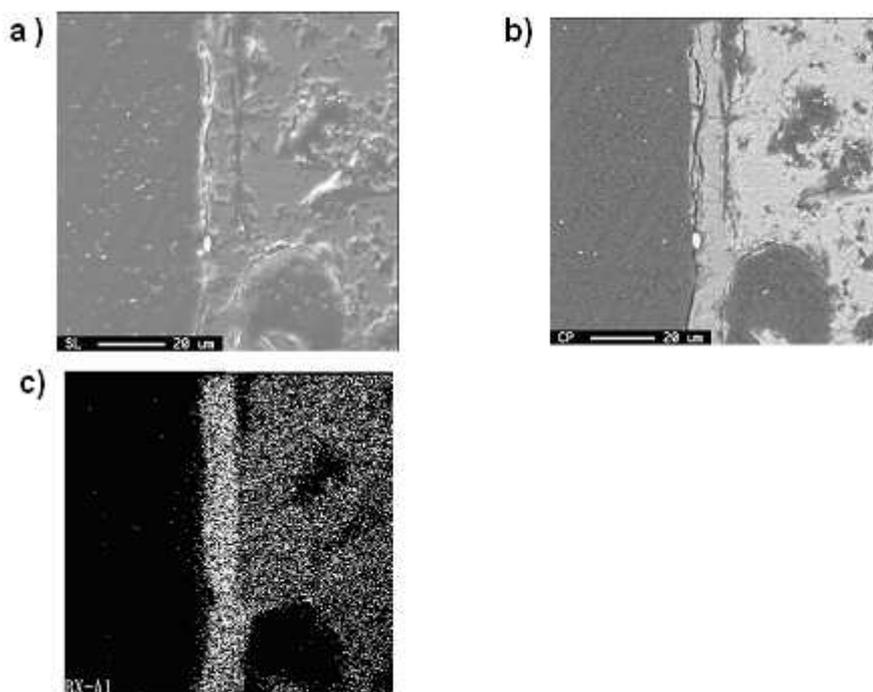


Figura 68 – Micrografias obtidas por MEV e da microsonda da cordierita após sua imersão na dispersão F1SG3. a) Micrografia por elétrons secundários; b) Micrografia por elétrons retro-espalhados; c) Micrografia do mapeamento do alumínio por EDS.

**Tabela 16** – Resultados obtidos com as formulações das dispersões baseadas na boehmita

	% p/v	CONCENTRAÇÃO MOLAR			% v/v
	BOEH	H <sub>2</sub> O	MEG	HNO <sub>3</sub>	PVA
<i>F2SG4</i>	1,2	33,3	4,1	0,3	-
RAZÃO MOLAR					
	H <sub>2</sub> O/ IPA	MEG/ IPA	HNO <sub>3</sub> / IPA		
<i>F2SG5</i>	2,0	670	83	5,6	9,1
CONCENTRAÇÃO MOLAR					
	BOEH	H <sub>2</sub> O	MEG	HNO <sub>3</sub>	
<i>F2SG6</i>	3,0	33,3	4,1	0,04	9,1
<i>F2SG7</i>	3,0	44,4	2,1	0,1	3,8
<i>F2SG8</i>	2,0	33,3	4,1	0,1	9,1
	pH	Viscosidade (cp)		Filme (μm)	
<i>F2SG4</i>	~ 3	3,8		-	
<i>F2SG5</i>	~ 3	11,7		~ 5	
<i>F2SG6</i>	~ 3	8,0		~ 20	
<i>F2SG7</i>	~ 3	2,9		-	
<i>F2SG8</i>	~ 3	9,0		Fragmentado	

Na dispersão **F2SG4**, observou-se uma pequena variação da viscosidade com o tempo, como consta na Tabela 17.

**Tabela 17** - Medidas da viscosidade da dispersão F2SG4 em função do tempo

Tempo (dia)	Viscosidade (centipoise)
0	3,8
4	4,4
7	4,5
25	7,7

As micrografias por MEV dos filmes obtidos a partir da solução, vistas na Figura 69, mostram que ao lado da cordierita (cor clara) aparece apenas a resina do embutimento (cor escura), não havendo formação de filme.

O fato da dispersão apresentar baixa viscosidade pode ter interferido na gelificação nos poros da cordierita devido ao menor teor de partículas no sol, resultando na não formação do filme

Para tentar corrigir os problemas resultantes do baixo teor de partículas no sol e da viscosidade, foram utilizados álcool polivinílico (PVA) e alcóxido de alumínio, adicionado em menor quantidade junto com a boehmita, resultando na dispersão **F2SG5**.

Com relação a esta dispersão, como mostra a Tabela 18, observa-se que a mesma apresentou uma viscosidade inicial maior com uma grande variação com relação ao intervalo de tempo, indicando, pelo motivo exposto, uma boa tendência a gelificar quando em contato com os poros do suporte.

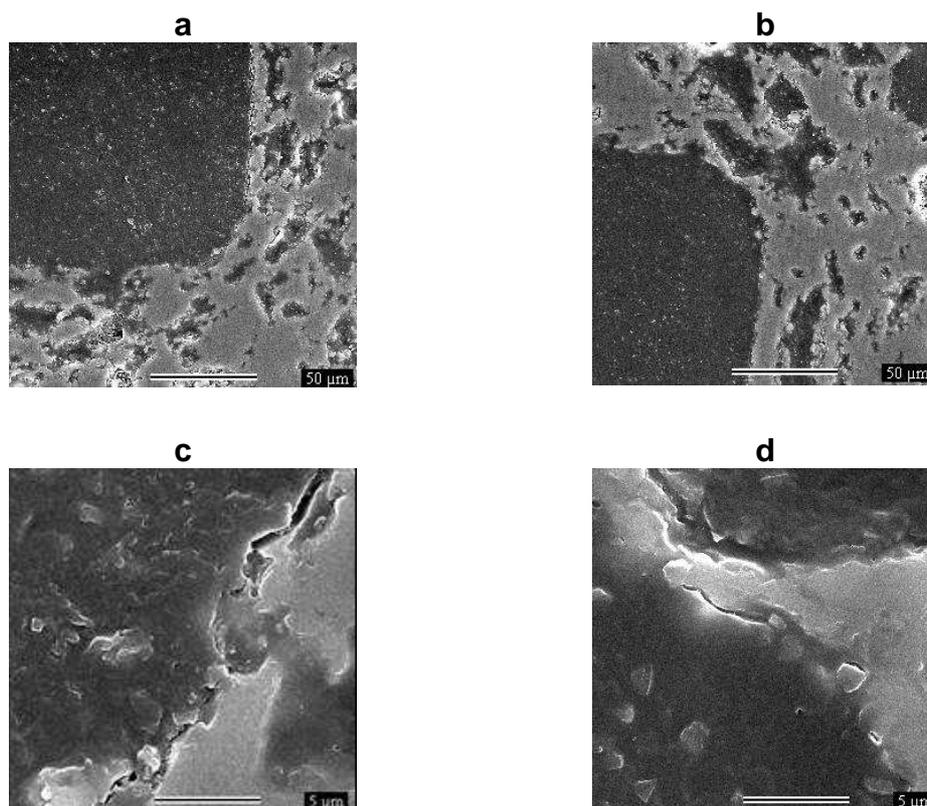


Figura 69 – Micrografias obtidas por MEV da cordierita (mais clara) após sua imersão na dispersão F2SG4 mostrando que não ocorreu formação do filme de alumina. a) Micrografia do catalisador por elétrons secundários (aumento 500x). b) Micrografia do catalisador por elétrons secundários obtida por outro ângulo (aumento 500x). c) Micrografia do catalisador por elétrons secundários (aumento 5000x). e) Micrografia do catalisador por elétrons secundários obtida por outro ângulo (aumento 10000x)

**Tabela 18** - Medidas da viscosidade da dispersão F2SG5 em função do tempo

Tempo (dia)	Viscosidade (centipoise)
0	11,7
2	13,7
5	15,6
19	36,9

Esta possibilidade foi confirmada pelas micrografias obtidas por MEV, mostradas na Figura 70. Na micrografia “a”, obtidas por elétrons secundários, observa-se à esquerda a cordierita (cor clara heterogênea) e ao seu lado o filme de alumina (cor clara homogênea) com cerca de 5  $\mu\text{m}$  de espessura e à direita do filme a resina utilizada no embutimento (cor escura). A mesma micrografia é vista em “b”, porém com maior contraste devido à utilização dos elétrons retro-espalhados.

Como os resultados mostraram-se promissores com relação ao filme obtido, foi feita uma tentativa de obter um filme a partir de uma dispersão contendo como precursor da alumina apenas a boehmita com um teor maior de partículas no sol, mantendo as demais condições. Com este intuito foi preparada a dispersão **F2SG6**.

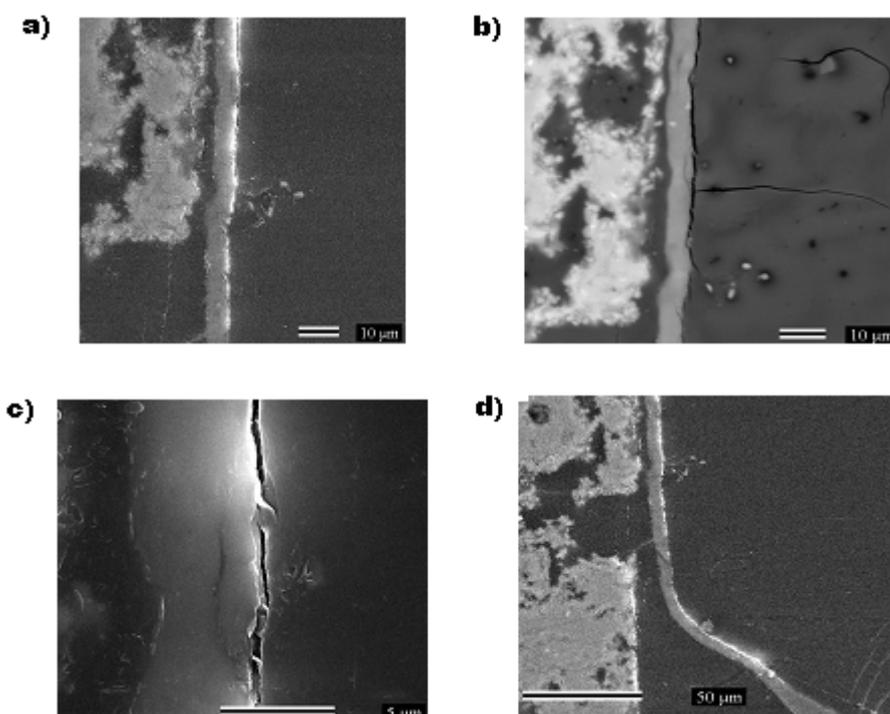


Figura 70 – Micrografias obtidas por MEV da cordierita (mais clara) após sua imersão na dispersão **F2SG5** mostrando a formação do filme de alumina. a) e c) Micrografias obtidas por elétrons secundários. b) e d) Micrografias por elétrons retro-espalhados.

Como mostra a Tabela 19, foi constatado que a dispersão F2SG6 apresentou uma viscosidade inicial menor que a F2SG5, bem como uma variação menor com relação ao intervalo de tempo. Estes resultados indicam que o sol pode resultar na formação de filme, quando imerso na cordierita.

De fato, a obtenção do filme a partir da dispersão ocorreu com êxito, como mostra a Figura 71. Sua espessura foi de aproximadamente 10  $\mu\text{m}$ .

**Tabela 19** - Medidas da viscosidade da dispersão F2SG6 em função do tempo

Tempo (dia)	Viscosidade (centipoise)
0	8,0
4	10,9
11	15,4
13	17,4

Para avaliar a influência do PVA na obtenção do filme e considerando que o álcool polivinílico (PVA) é o componente que mais afeta a viscosidade, foi preparada a dispersão F2SG7 de forma a obter a menor viscosidade possível.

A Tabela 20 mostra que a viscosidade inicial apresentou um baixo valor e que não sofreu variação com o tempo. Os resultados obtidos indicam que a dispersão mostrou pouca tendência a gelificar, sendo que esta característica é um indício de haver uma baixa possibilidade de ocorrer formação de filme no suporte.

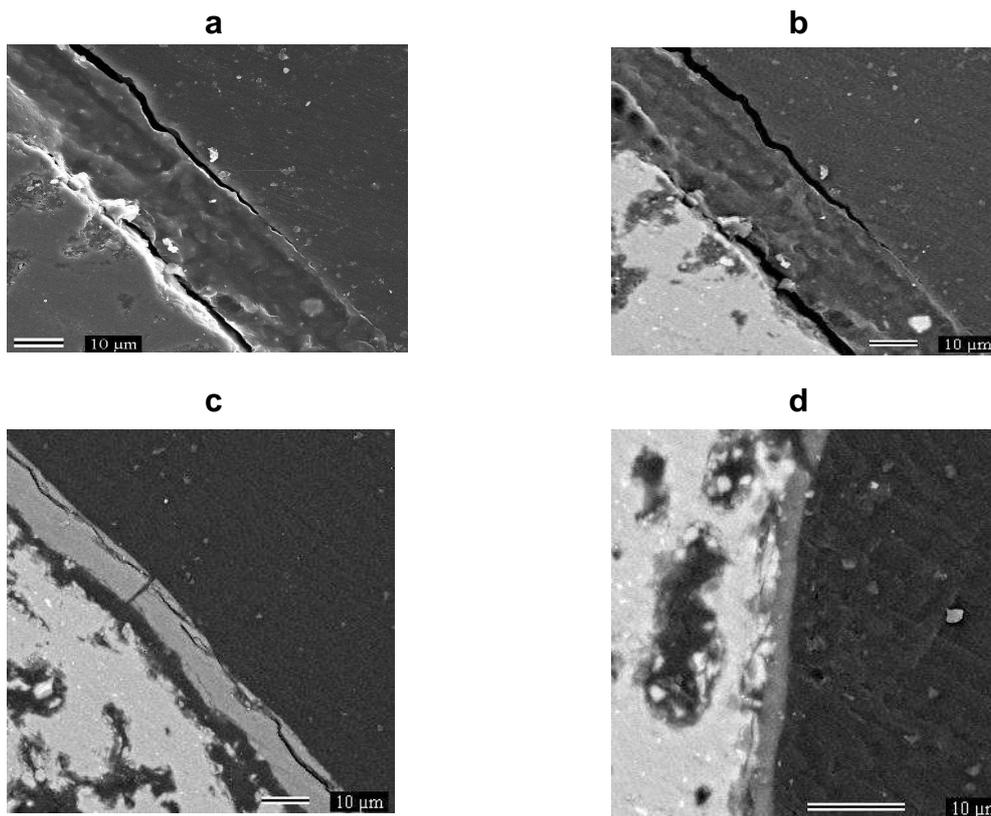


Figura 71 – Micrografias MEV do filme obtido a partir da dispersão F2SG6. a) e c) Micrografias por elétrons secundários. b) e d) Micrografias por elétrons retro-espalhados

As micrografias obtidas por MEV na Figura 72 confirmaram estas informações, mostrando que o espaço entre a cordierita (cor mais clara) e o embutimento (cor mais escura) indica a não formação de filme ou que o mesmo não apresentou boa adesão à superfície da cordierita. Estes resultados permitem inferir que o PVA tem uma influência significativa na formação do filme, sendo que a explicação para este comportamento pode ser devido a sua capacidade de polimerização.

**Tabela 20** - Medidas da viscosidade da dispersão F2SG7 em função do tempo

Tempo (dia)	Viscosidade (centipoise)
0	2,9
7	2,9
15	2,9

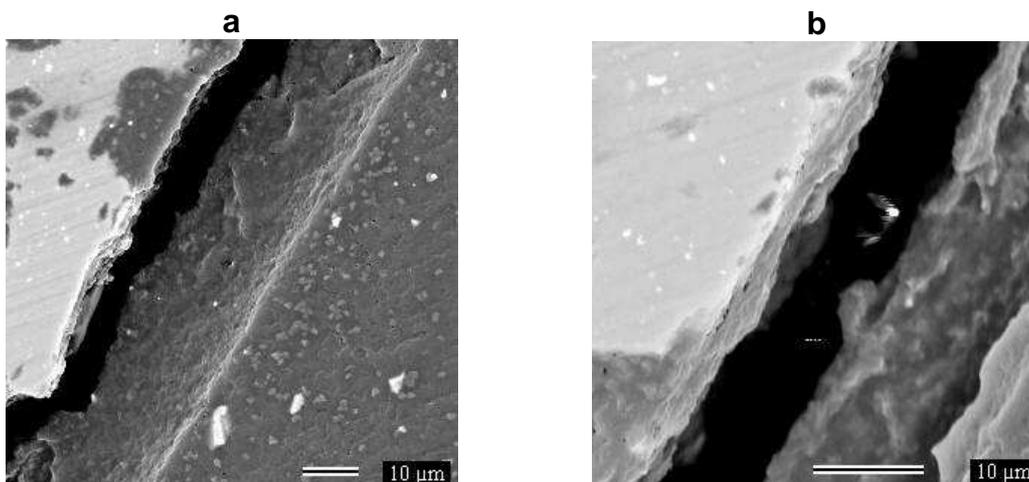


Figura 72 – Micrografias obtidas por MEV da cordierita (mais clara) após sua imersão na dispersão F2SG7. a) Micrografia por elétrons retro-espalhados. Aumento de 1000x. b) Micrografia por elétrons retro-espalhados. Aumento de 2000x.

Outra tentativa de preparar uma dispersão que resulte na obtenção do filme foi através da redução da quantidade de boehmita, mantendo a quantidade de PVA igual às das dispersões anteriores. Com este intuito foi preparada a dispersão F2SG8.

A Tabela 21 apresenta as medidas de viscosidade em função do tempo. Pelos resultados obtidos, pode-se constatar que a viscosidade inicial não sofreu alteração significativa em relação à dispersão F2SG6. Entretanto, sua variação foi bem menor, quando comparada à mesma, indicando uma baixa tendência a gelificar e, conseqüentemente, de formar filme no suporte.

As micrografias obtidas por MEV, mostradas na Figura 73, indicam que o filme obtido encontra-se fragmentado e com espessura menor. Portanto, apesar do teor menor de boehmita permitir a gelificação, esta não ocorre de forma a obter um filme na cordierita que permita sua utilização.

**Tabela 21** - Medidas da viscosidade da dispersão F2SG8 em função do tempo

Tempo (dia)	Viscosidade (centipoise)
0	9,0
3	10,1
8	11,2

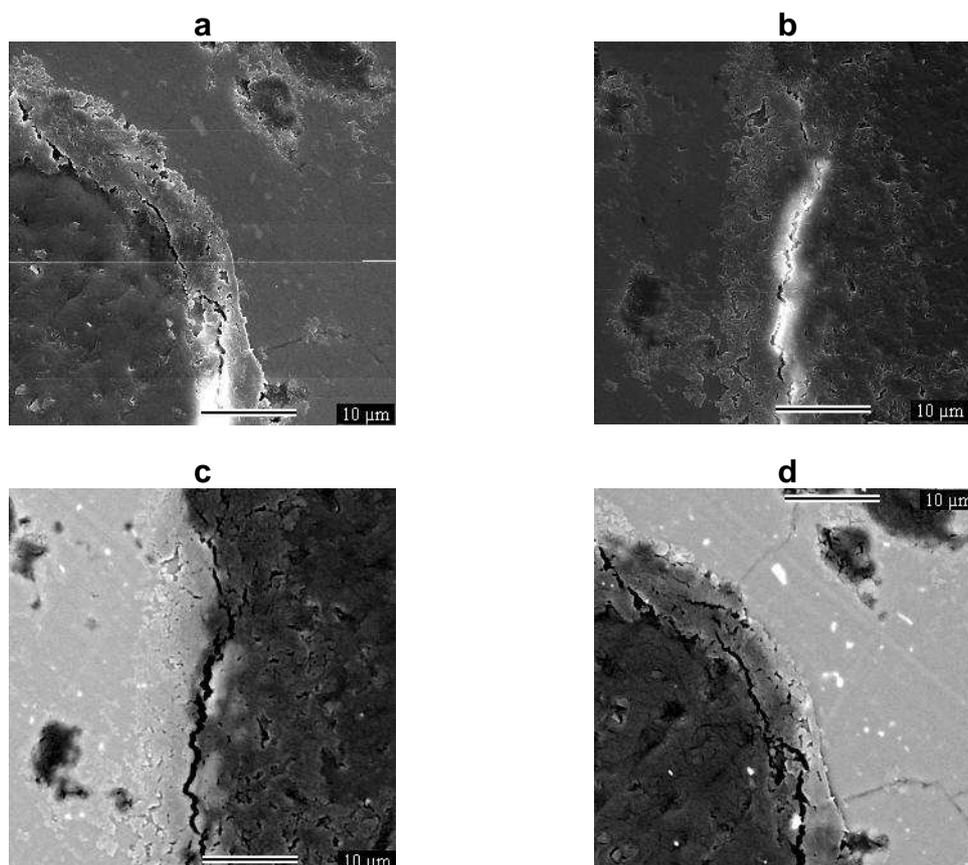


Figura 73 – Micrografias obtidas por MEV da cordierita (mais clara) após sua imersão na dispersão F2SG8 mostrando a formação do filme de alumina. Em a) e b) Micrografias por elétrons secundários e em c) e d) Micrografias por elétrons retro-espalhados.

Pelos resultados obtidos, as condições mais propícias para a obtenção do filme ocorreram quando foram utilizados alcóxido ou boehmita a 3,0 % e PVA a 10% em pH~3 e com metiletilglicol para obter um comportamento adequado da viscosidade. A partir destes dados, foram preparadas formulações na tentativa de se obter dispersões contendo íon metálicos adequadas para a preparação

de filmes de alumina dopado com metal. As formulações preparadas constam na Tabela 22.

A preparação da dispersão **F3SG9** teve como objetivo verificar o comportamento de sua viscosidade, quando adicionado um íon metálico, e como esta alteração influencia na obtenção do filme de alumina dopado com metal na cordierita.

**Tabela 22** – Resultados obtidos com as formulações das dispersões contendo íons metálicos.

	% p/v		CONCENTRAÇÃO MOLAR				% v/v
	BOEH	H <sub>2</sub> O	MEG	HNO <sub>3</sub>	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	BaAc <sub>2</sub>	PVA
<i>F3SG9</i>	3,0	33,3	4,1	0,04	0,003	-	8,2
			RAZÃO MOLAR				
<i>F3SG10</i>	1,5	H <sub>2</sub> O/ IPA 1100	MEG/ IPA 141	HNO <sub>3</sub> / IPA 9,8	-	BaAc <sub>2</sub> / IPA 0,5	-
			CONCENTRAÇÃO MOLAR				
<i>F3SG11</i>	2,0	33,3	4,1	0,09	-	0,016	7,4
	pH		Viscosidade (cp)		Filme (µm)		
<i>F3SG9</i>	~ 3		6,3		~ 5		
<i>F3SG10</i>	~ 3		3,0		~ 10		
<i>F3SG11</i>	~ 3		11,7		~ 11		

As medidas de viscosidade da dispersão **F3SG9**, mostradas na Tabela 23, que houve uma diminuição da viscosidade inicial e que sua variação foi menor. Nestas condições era de se esperar que a adição do sal favorecesse o aumento de viscosidade como previsto na teoria. Uma possível explicação pode ser a adsorção específica dos íons Fe<sup>3+</sup> pelos colóides de boehmita.

Com relação aos resultados obtidos no MEV, pode-se observar na Figura 74 que as micrografias 74a e 74b mostram que o filme de alumina dopado com ferro aparece bem aderido ao suporte de cordierita, apesar de ter uma espessura aproximada de apenas 5 µm.

**Tabela 23** – Medidas da viscosidade da dispersão F3SG9 em função do tempo

Tempo (dia)	Viscosidade (centipoise)
0	6,5
7	7,5
25	10,8

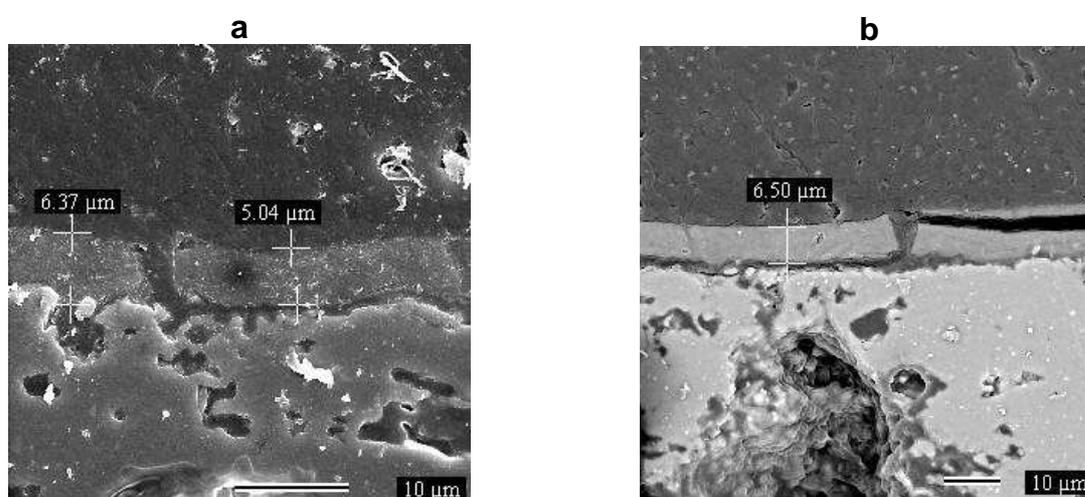


Figura 74 – Micrografias obtidas por MEV da cordierita com o filme de alumina dopado com ferro. a) Micrografia por elétrons secundários. Aumento de 2000x. b) Micrografia por elétrons retro-espalhados. Aumento de 1000x

Em função dos resultados obtidos até agora e considerando que a dispersão F3SG9 com sal de ferro teve um comportamento satisfatório com relação à variação de viscosidade e a formação do filme na cordierita, foram preparadas as dispersões F3SG10 e F3SG11. As dispersões foram preparadas visando à obtenção do filme de alumina dopado com bário, que é um dos metais capazes de estabilizar termicamente o filme de alumina nos catalisadores automotivos.

De acordo com a Tabela 24, a dispersão F3SG10 apresentou um valor inicial de 3,0 cp e no intervalo de 28 dias este valor aumentou para apenas 8,8 cp. Estes resultados podem ser explicados pela substituição de parte da boehmita pelo alcóxido de alumínio, diminuindo o teor de partículas coloidais no sol. Por

outro lado, o tamanho das moléculas do alcóxido e sua facilidade de polimerização podem ter propiciado a penetração nos poros e posterior polimerização, possibilitando a formação do filme.

Isto pode ser mais bem observado na Figura 75, onde a micrografia “a” mostra a cordierita (cor clara) com o filme de alumina em ambos os lados e na micrografia “b”, obtida por elétrons retro-espalhados, em que a mesma micrografia é vista com maior contraste. Nas micrografias “c” e “d” observa-se com mais detalhes a cordierita (cor clara à esquerda), o filme de alumina (cor mais clara formando uma filme de alumina) e a resina de embutimento (cor escura).

**Tabela 24** – Medidas da viscosidade da dispersão F3SG10 em função do tempo

Tempo (dia)	Viscosidade (centipoise)
0	3,0
12	5,7
28	8,8

Para verificar se houve separação de fases ou se o Ba apresentou uma distribuição homogênea no filme de alumina, foram feitos os mapeamentos por EDS no filme dos elementos Al, O e Ba, como mostrado na Figura 76.

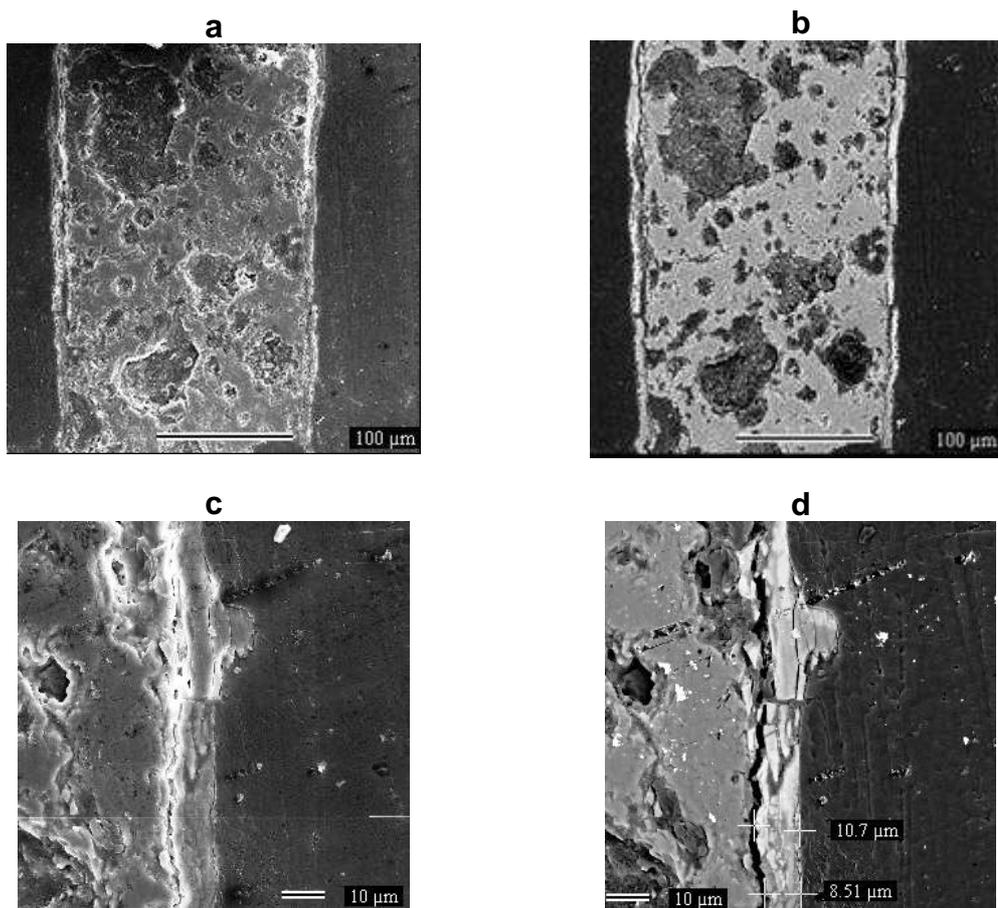


Figura 75 – Micrografias obtidas por MEV da cordierita com o filme F3SG10 de alumina dopado com bário. a) Micrografia por elétrons secundários. Aumento de 1000x. b) Micrografia por elétrons retro-espalhados. Aumento de 1000x. c) Micrografia por elétrons secundários. Aumento de 2000x. d) Micrografia por elétrons retro-espalhados. Aumento de 2000x

Na micrografia (a) observa-se o catalisador com o filme de alumina e bário (filme de alumina). Nas micrografias (b), (c) e (d) é possível constatar o mapeamento por EDS dos elementos oxigênio, alumínio e bário, respectivamente. Esses mapeamentos mostram a distribuição uniforme dos elementos ao longo do filme, comprovando sua homogeneidade.

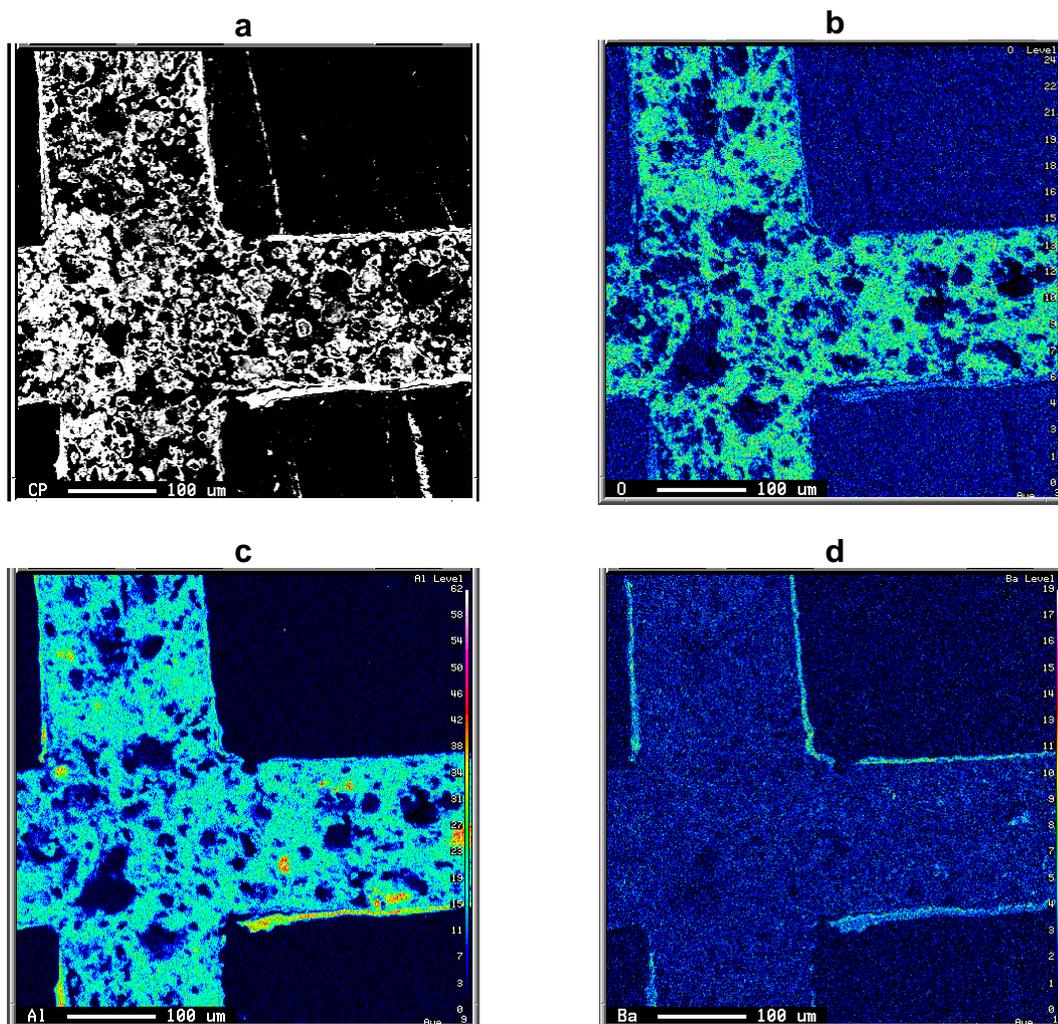


Figura 76 – Micrografias obtidas por Microsonda da cordierita com mapeamento do filme F3SG10 por EDS. a) Cordierita com filme de alumina (borda branca). b) mapeamento do elemento oxigênio. c) mapeamento do elemento alumínio. d) mapeamento do elemento bário

Na Figura 77 é mostrada a isoterma de adsorção/dessorção obtida para a amostra. A isoterma apresenta uma histerese do tipo IV, que são característicos de sólidos mesoporosos, contendo poros com diâmetros na faixa de 20 a 500 Å.

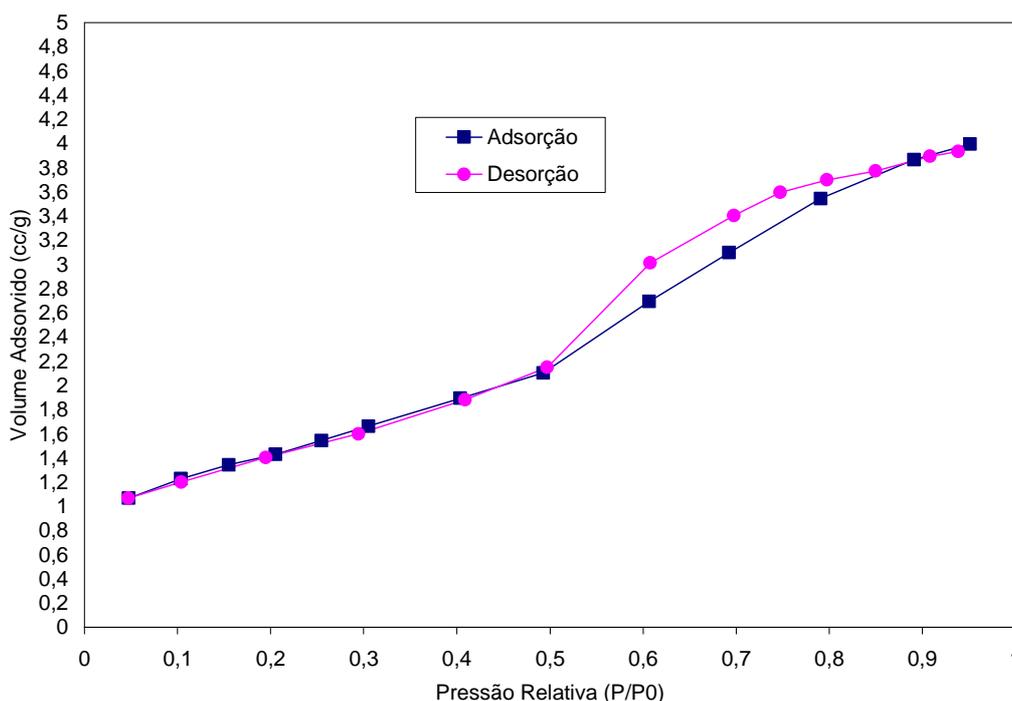


Figura 77 – Isotermas de adsorção e dessorção do catalisador sintetizado

No caso da dispersão F3SG11, a Tabela 25 mostra que a mesma apresentou uma viscosidade com valor inicial de 11,7cp e no intervalo de apenas 19 dias este valor aumentou para apenas 37,6cp, indicando uma variação da viscosidade originada devido à instabilidade da dispersão. Os resultados mostram uma tendência das partículas coloidais aderirem à superfície da cordierita e gelificarem, favorecendo a formação do filme no suporte.

As micrografias obtidas por MEV corroboram essas informações, como descrito a seguir. Na Figura 78, a micrografia “a” mostra a cordierita (cor clara) contendo o filme de alumina dopado com bário (borda) com espessura de cerca de 10 a 12  $\mu\text{m}$ . Nota-se que o filme não apresentou uma cor clara homogênea, sendo que a cor mais clara deve pode ser atribuída ao bário disperso de maneira não uniforme no filme.

Isto pode ser mais bem observado na micrografia “b”, obtida por elétrons retro-espalhados, onde ocorre maior contraste. Nas micrografias “c” e “d” observa-se com mais detalhes a cordierita (cor clara à esquerda), o filme de alumina (cor mais clara formando uma borda) e a resina de embutimento (cor escura).

**Tabela 25** – Medidas da viscosidade da dispersão F3SG11 em função do tempo

Tempo (dia)	Viscosidade (centipoise)
0	11,7
2	13,7
5	15,6
19	37,6

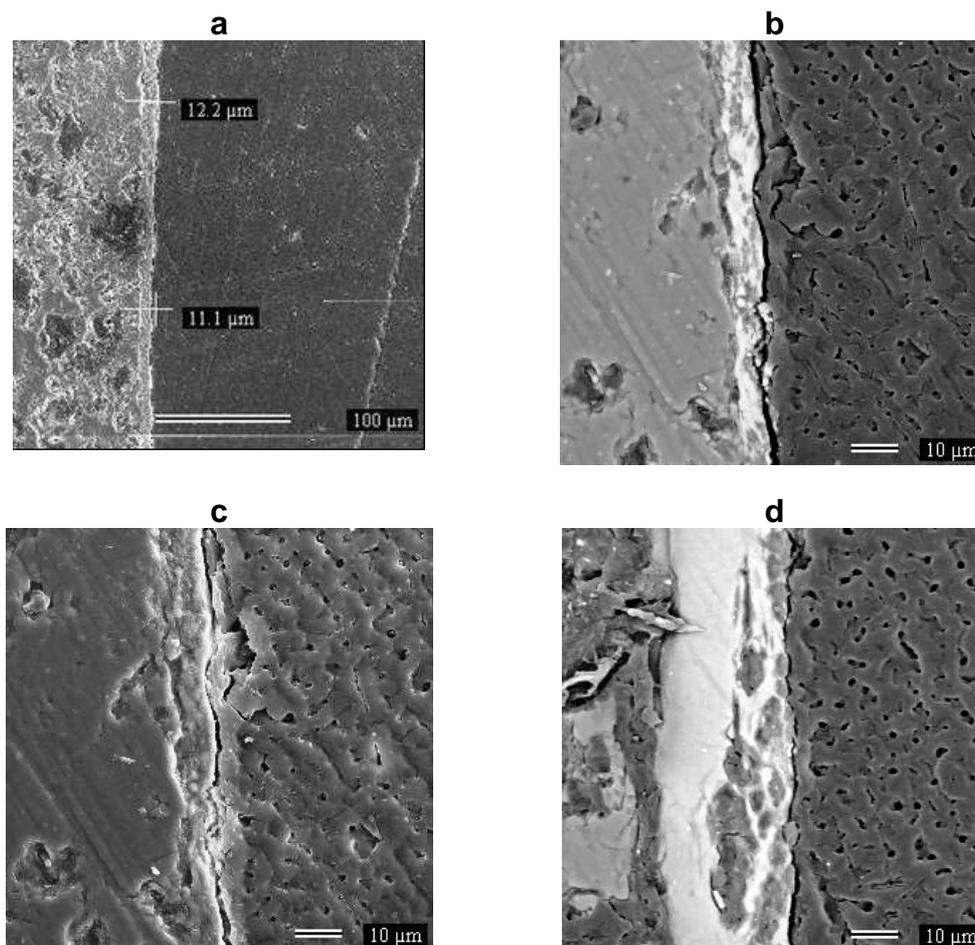


Figura 78 – Micrografias obtidas por MEV da cordierita com o filme F3SG11 de alumina dopado com bário. a) Micrografia por elétrons secundários. Aumento de 300x. b) Micrografia por elétrons retro-espalhados. Aumento de 1000x. c) Micrografia por elétrons secundários. Aumento de 1000x. d) Micrografia por elétrons retro-espalhados. Aumento de 1000x

Na Figura 79 é mostrada a isoterma de adsorção/dessorção obtida para a amostra. A isoterma apresenta perfil do tipo IV, que são característicos de sólidos mesoporosos, contendo poros com diâmetros na faixa de 20 a 500 Å.

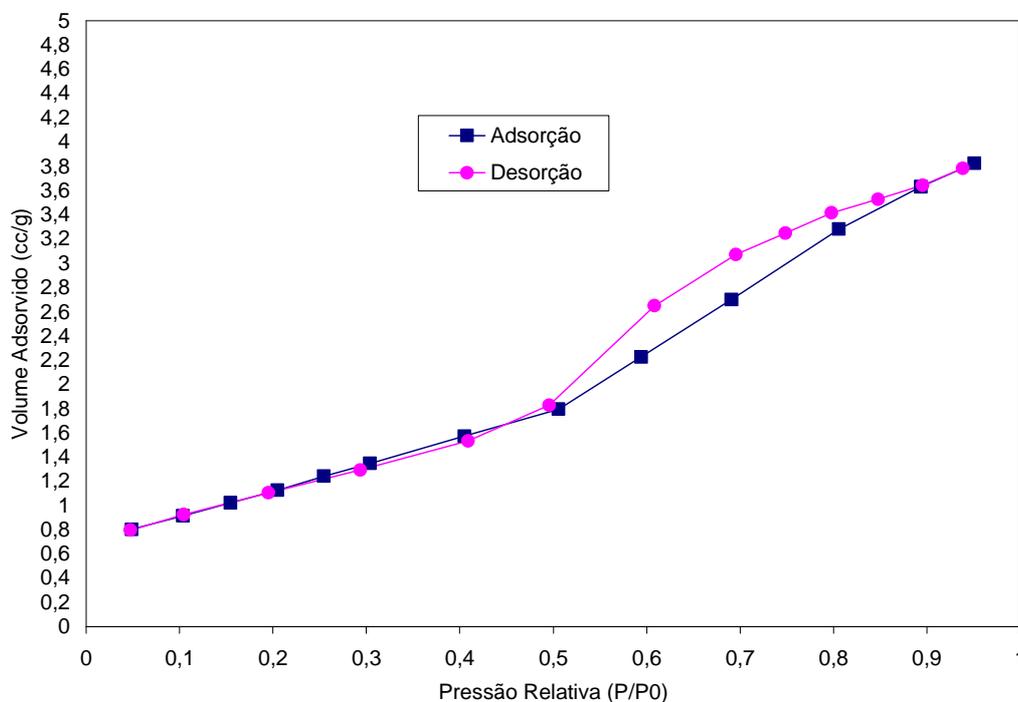


Figura 79 – Isotermas de adsorção e dessorção do filme F3SG11 sintetizado

Já na Tabela 26, são apresentados os valores de área específica SBET, volume de poros, diâmetro médio de poro ( $D_p$ ) da amostras F3SG10, F3SG11 e do composto  $Al_2O_3$ , respectivamente, determinados a partir de suas isotermas de adsorção de nitrogênio.

Dentre as características texturais do filme obtido, observadas na Tabela 25, constata-se uma área superficial específica de  $5,3 \text{ m}^2/\text{g}$ . Como o valor medido da área superficial específica do suporte de cordierita é igual a zero, uma boa aproximação consiste em associar a porcentagem de filme depositado na cordierita como proporcional à área superficial específica do material puro do qual foi feito o filme [82]. A respectiva área do composto de alumina-óxido de bário, que foi obtido pela secagem da dispersão coloidal SG10 em estufa a  $100^\circ\text{C}$  e posterior calcinação a  $700^\circ\text{C}$  por 3 horas, foi igual a  $128 \text{ m}^2/\text{g}$ . Com base nestas informações, a porcentagem de filme depositada na cordierita foi de 4,1%.

**Tabela 26** - Características texturais dos filmes F3SG10 , F3SG11 e do compósito  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-BaO}$

	Densidade ( $\text{g/cm}^3$ )	Área superficial específica ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Volume total de poros ( $10^{-3}\text{cm}^3/\text{g}$ )	Diâmetro médio dos poros ( $\text{Å}$ )
F3SG10	2,3	5,3	6,0	47
F3SG11	2,3	4,4	6,1	47
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-BaO}$	2,1	128	200	31

A Figura 80 apresenta as isotermas de adsorção e dessorção do compósito sintetizado de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-BaO}$ , mostrando que suas propriedades texturais são parecidas com as da gama alumina com a vantagem de acrescentar maior estabilidade térmica, conforme descrito na literatura [6].

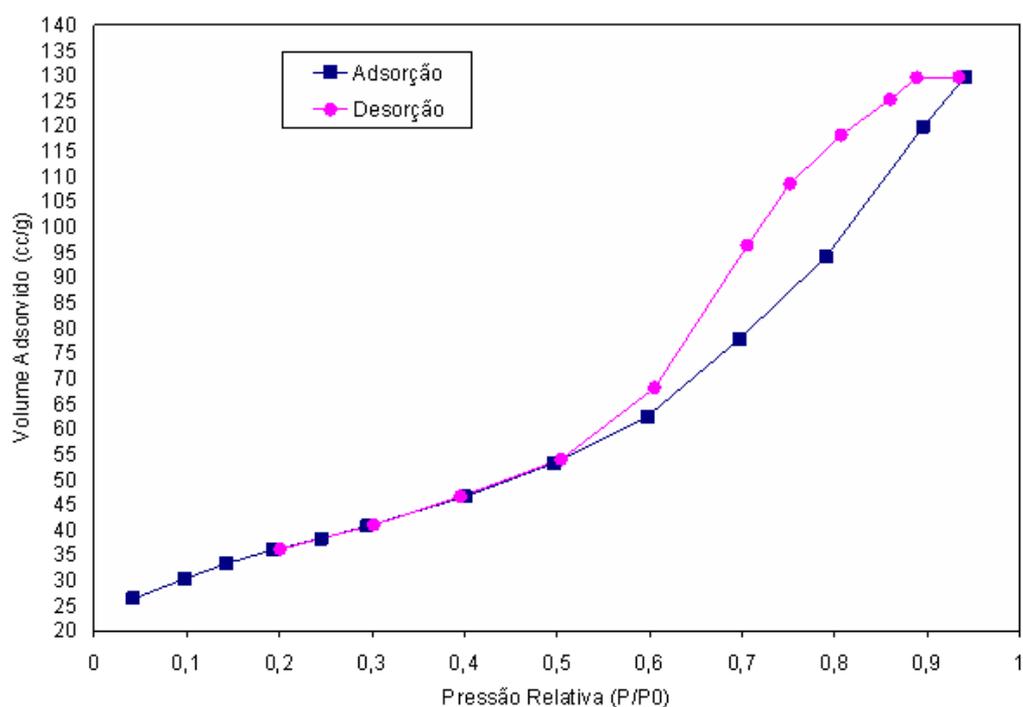


Figura 80 – Isotermas de adsorção e dessorção do compósito  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-BaO}$

#### 4.3.4 - CONCLUSÕES

- O método de análise por RMN  $^{27}\text{Al}$  foi útil na identificação das estruturas de aluminas existentes nos colóides, indicando também que seu grau de organização cristalina aumenta no sentido boehmita, alumina de transição e alfa alumina em concordância com os resultados de difração de raios X. Isto pode ser explicado pela predominância do sinal intenso e largo com deslocamento próximo a 70 ppm característico da alumina tetracoordenada  $\text{AlO}_4$ , onde ocorre o alumínio tetraédrico central no polícatión  $\text{Al}_{13}$ , cuja presença se encontra associada a aluminas com alto grau de cristalinidade;
- Os resultados apresentados neste trabalho permitem afirmar que as propriedades morfológicas e texturais das aluminas são influenciadas pela formação e estabilidade das dispersões coloidais estudadas;
- Apesar de ter sido obtida a dispersão coloidal do alcóxido e, posteriormente, o filme no suporte de cordierita, o mesmo foi preterido devido ao seu custo elevado. A boehmita e a  $\gamma$ -alumina, pelo fato de serem obtidas a partir dos sais inorgânicos de alumínio, mostraram-se mais acessíveis do ponto de vista econômico. Entretanto, durante as tentativas de dispersão, constatou-se que a dispersão da boehmita era mais facilmente obtida, razão pela qual foi escolhida;
- Os sóis obtidos da boehmita e do alcóxido em meio ácido mostraram maior estabilidade, permitindo um melhor ajuste da viscosidade e possibilitando a preparação de filmes homogêneos a partir dessas dispersões;
- Foi sintetizado o compósito  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -BaO por uma rota inédita, sendo que a dispersão coloidal, que propiciou sua síntese, foi utilizada para a obtenção do filme do compósito no suporte de cordierita;
- O mapeamento por EDS do bário no filme do compósito, de acordo com análise feita pela microsonda, mostrou que o mesmo se encontrava distribuído homogeneamente. As análises BET mostraram que os filmes

sintetizados aumentaram significativamente a área superficial na cordierita, cujo valor medido é igual à zero;

- Os filmes sintetizados podem ser depositados em outros substratos e utilizados em outras aplicações;
- A obtenção das dispersões em meio ácido pode ser considerado um aspecto positivo, já que, além de retardar o processo de gelificação, permitindo melhor ajuste da viscosidade, os metais geralmente são solúveis neste meio, ao contrário do que acontece no meio básico. Dessa forma, outros metais poderiam ser utilizados como dopantes do filme de alumina sem a necessidade de uso de algum agente complexante na dispersão, como acontece em meio básico.

## 5 – CONSIDERAÇÕES FINAIS

Na primeira parte deste trabalho, estudos de catalisadores a partir de microscopia eletrônica de varredura mostraram que o catalisador é formado por uma peça de cordierita recoberta com um filme de gama-alumina porosa com espessura variando ao redor de 30 $\mu$ m. Nesta camada de alumina ficam dispersos de maneira heterogênea todos os metais necessários para o funcionamento do catalisador. O tratamento térmico realizado com catalisadores mostrou que no catalisador novo ocorre uma densificação inicial, quando submetido às temperaturas de funcionamento de um veículo, com conseqüente diminuição da área superficial específica e porosidade. Além dessa densificação, foi constatado também que o catalisador pode sofrer uma desativação mecânica, devido à deposição de fuligem na sua superfície, sem que ocorra a densificação. A velocidade dessa deposição depende da qualidade do veículo, da qualidade da gasolina e do catalisador utilizado.

A partir destes estudos será verificada a possibilidade de recuperação de catalisadores usados a baixo custo de forma a aumentar sua vida útil.

O estudo realizado a partir das emissões automotivas mostrou que um carro com injeção eletrônica sem catalisador produz menos poluição que o exigido pelas normas brasileira. Em várias entrevistas realizadas foi verificado que o objetivo de vários fabricantes era diminuir a qualidade do catalisador, diminuindo com isto custos, para adequar os mesmos às normas governamentais já estabelecidas.

A constatação da distribuição heterogênea dos metais nos filmes de alumina dos catalisadores comerciais tornou interessante a possibilidade de desenvolver filmes de alumina no suporte de cordierita contendo metais distribuídos homogeneamente. Foi desenvolvida, então, uma rota, não encontrada na literatura, para a utilização de uma solução coloidal com nanopartículas de alumina que se mostrou eficiente na produção de filmes finos porosos para suporte de catalisador. Este filme também se mostrou adequado para ser depositado em outros substratos, podendo ser utilizados em várias outras aplicações.

## 6 – BIBLIOGRAFIA

1. Brinker, C. Jeffrey; Scherer, George W.; "Sol-gel Science"; Academic Press, San Diego, 1990.
2. Farrauto, R.J. and Herk, R.M.; *Catalysis Today* 51(1999), pp.351-360.
3. Angelidis, T.N. and Sklavounos, S.A.; *Applied Catalysis A: General*, 133 (1995), 121-132
4. Koltsakis, Grigorios C. and Stamatelos, Anastasios M.; *Prog. Energy Combust. Sci.*, Vol. 23, 1997
5. Kreuzer, T.; Lox, E. S.; Lindner, D. and Leyrer, J.; *Catalysis Today*, 29 (1996), pp.17-27.
6. Kaspar, J.; Fornasiero, P. and Hickey, N.; *Catalysis Today*, 77 (2003), pp.419–449.
7. Heck, R.M. and Farrauto, R.J.; *Applied Catalysis A: General* 221 (2001), pp.443–457.
8. Oudet, F.; Courtine, P.; Vejun, A.; *J. Catal.*, 114 (1988), p.112.
9. Horiuchi, T.; Teshima, Y.; Osaki, T.; Sugiyama, T.; Suzuki, K.; Mori, T.; *Catal. Lett.*, 62 (1999), p.107.
10. Mizukami, F.; Maeda, K.; Watanabe, M.; Masuda, K.; Sano, T.; Kuno, K.; Preparation of Thermostable High-surface-area Aluminas and Properties of the alumina-supported Pt catalysts, in: A. Crucg (Ed.), *Catalysis and Automotive Pollution Control*, vol. II, Elsevier, Amsterdam, 1991, pp. 557–568.
11. Murrell, L.L.; Tauster, S.J.; Sols as precursors to transitional aluminas and these aluminas as host supports for CeO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> microdomains, in: A. Crucg (Ed.), *Catalysis and Automotive Pollution Control*, vol. II, Elsevier, Amsterdam, 1991, pp. 547–555.

12. Koryabkina, N.A.; Shkrabina, R.A.; Ushakov, V.A.; Lausberg, M.; Keptein, F.; Ismagilov, Z.R.; *Kinet. Catal.*, 38 (1997), p.112.
13. Ismagilov, Z.R.; Shkrabina, R.A.; Koryabkina, N.A.; Arendarskii, D.A.; Shikina, N.V.; Preparation of thermally stable washcoat aluminas for automotive catalysts, in: N. Kruse, A. Frennet, J.M. Bastin (Eds.), *Catalysis and Automotive Pollution Control*, vol. IV, Elsevier, Amsterdam, 1998, pp. 507–511.
14. Di Monte, R.; Fornasiero, P.; Kaspar, J.; Graziani, M.; Gatica, J.M.; Bernal, S. and Herrero, A. Gomez; *Chemical Communications* (2000), pp.2167-2168.
15. Piras, A.; Trovarelli, A. and Dolcetti, G.; *Applied Catalysis B: Environmental*, 28 (2000), pp.L77- L81.
16. Tsinoglou D. N. and Koltsakis, G. C.; *Chemical Engineering Science*, 58 (2003), pp.179 – 192
17. Koryabkina, N.A.; Shkrabina, R.A.; Ushakov, V.A.; Moroz, E.M.; Lansberg, M.F.; Ismagilov, Z.R.; *Kinet. Catal. Engl. Transl.*, 37 (1996), 117.
18. Morterra, C.; Magnacca, G.; Bolis, V.; Cerrato, G.; Barricco, M.; Giachello, A.; Fucile, M.; Structural, morphological and surface chemical features of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst supports stabilized with CeO<sub>2</sub>, in: A. Frennet, J.M. Bastin (Eds.), *Catalysis and Automotive Pollution Control*, vol. III, Elsevier, Amsterdam, 1995, pp.361–373.
19. Morterra, C.; Bolis, V.; Magnacca, G.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 92 (1996), p.1991.
20. Shyu, J.Z.; Otto, K.; Watkins, W.L.H.; Graham, G.W.; Belitz, R.K. and Gandhi, H.S.; *J. Catal.*, 114 (1988), p.23.
21. Shyu, J.Z.; Weber, W.H.; Gandhi, H.S.; *J. Phys. Chem.*, 92 (1988), 4964.
22. Dominguez, J.M.; Hernandez, J.L.; Sandoval, G.; *Applied Catalysis A*, 197 (2000), 119.

23. Gandhi, H.S.; Piken, A.G.; Shelef, M.; Delosh, R.G.; SAE Paper 760201, 1976, p. 55.
24. Sideris, M.; Methods for Monitoring and Diagnosing the Efficiency of Catalytic Converters: A Patent Oriented Survey, vol. 115, Elsevier, Amsterdam, 1997.
25. Noronha, F.B.; Durão, M. C.; Batista, M. S.; Appel, L. G.; Catalysis Today, 85 (2003), pp.13–21.
26. Burtin, P.; Brunelle, J.P.; Pijolat, M.; Soustele, M.; Applied Catalysis 34(1987), pp.239-254,
27. Larese, C.; Galisteo, C.; Granados, M. L.; Mariscal, R.; Fierro, J. L. G.; Furió, M.; Ruiz, R. F.; Applied Catalysis B: Environmental 40 (2003), pp.305–317
28. Gandhi, H.S.; Shelef, M.; Applied Catalysis, 77(1991), p.175.
29. Beck, D.D.; Sommers, J.W.; Applied Catalysis B: Environmental 6(1995), p.185.
30. KUMMER, J. T.; Progress in Energy and Combustion Science Volume 6, Issue 2 (1980), pp.177-199
31. Luo, T. ; Vohs, J. M. and Gorte, R. J.; Journal of Catalysis 210(2002), pp.397–404.
32. Beck, D. D.; Sommers, J. W.; DiMaggio, C. L.; Applied Catalysis B 11(1997), p.273
33. Gandhi, H. S.; presented at the CRCAuto/Oil Symposium, Dearborn, MI (1997).
34. Hepburn, J. S.; Dobson, D. A.; Hubbard, C. P.; Guidberg, S. O.; Thanasiu, E.; Watkins, W. L.; Burns, B. D.; Gandhi, H. S.; SAE Paper 942057 (1994).
35. Rangel, Maria do Carmo e Carvalho, Marly Fernandes Araújo; Química. Nova, Vol. 26, No. 2 (2003), pp.265-277.

36. Shaw, D.J.; Introduction to Colloid and Surface Chemistry, 4<sup>a</sup> ed., Butterworths (1992).
37. Pashley, Richard M. and Karaman, Marilyn E.; Applied Colloid and Surface Chemistry, John Wiley & Sons, Ltd (2004)
38. Evans, J.W. and Jonghe, L.C. De; The Production of Inorganic Materials, Macmillan, New York, 1991.
39. Hong, Yi-Koan; Han, Ja-Hyung ; Lee, Jin-Hyung; Park, Jin-Goo and Busnaina, A.; Journal of Solid State Phenomena, Vols. 103-104, April 2005., pp. 275-278.
40. Lima, P. T.de; Bertran, C. A.; Thim, G. P.; Química Nova, 21(5) (1998)
41. Singh, Bimal P.; Menchavez, Ruben; Takai, Chika; Fuji, Masayoshi and Takahashi, Minoru; Journal of Colloid and Interface Science, 291 (2005), 181–186.
42. ORTEGA, F. S.; PANDOLFELLI, V. C.; RODRIGUES, J. A. and DE SOUZA, D. P. F.. Aspectos da Reologia e da Estabilidade de Suspensões Cerâmicas. Parte III: Mecanismo de Estabilização Eletroestérica de Suspensões com Alumina. *Cerâmica*. 1997, vol.43, n.281-282 , pp. 113-119.
43. Guizard, Christian G.; Julbe, Anne C. and Ayrat, André; Journal of Materials Chemistry., 9(1999), pp.55–65.
44. Bi, Shuping; Wang, Chenyi; Cao, Qing and Zhang, Caihua; Coordination Chemistry Reviews, 248 (2004), pp.441–455.
45. Brosset, C.; Acta Chem. Scand, 6 (1952), p.910.
46. Brosset, C.; Biedermann, G.; Sillén, L.G.; Acta Chem. Scand., 8(1954), p.1917.
47. Sillén, L.G.; Acta Chem. Scand., 8 (1954), p.299
48. Hsu, P.H.; Rich, C.I.; Soil Sci. Soc. Am. Proc., 24 (1960), p.21.

49. Hsu, P.H.; Bates, T.F.; *Miner. Mag.*, 33 (1964), p.749.
50. Stol, R.J.; Van Helden, A.K.; Bruyn, P.L.; *J. Colloid Interface Sci.*, 57(1976), p.115.
51. Huang, P.M.; *Soil Chemistry*, Science Press, Beijing, 1991.
52. Hsu, P.H.; *On Soil Chemistry*, Science Press, Beijing, 1986.
53. Schutz, A.; Stone, W.E.E.; Poncelet, G.; Fripiat, J.J. ; *Clays Clay Miner.*, 35 (1987), p.251.
54. Hsu, P.H. in: J.B. Dixon, S.B. Weed (Eds.), *Minerals in Soil Environment*, second ed., Soil Science Society of America, Madison, WI, 1988.
55. Letterman, R.D. ; Asolekar, S.R.; *Water Res.*, 24 (1990), p.931.
56. Johansson, G.; *Acta Chem. Scand.*, 16 (1962), p.403.
57. Johansson, G.; *Acta Chem. Scand.* 14 (1960), p.771.
58. Johansson, G.; *Ark. Kemi.*, 20 (1963), p.321.
59. Rausch, W.V.; Bale, H.D.; *Journal Chem. Phys.* 40 (1964), p.3391.
60. Akitt, J.W.; Greenwood, N.N.; Khandelwal, B.L.; Lester, G.D.; *Journal Chem. Soc. Dalton. Trans.*(1972), p.604.
61. Bottero, J.Y.; Cases, J.M.; Fiessinger, F.; Poirier, J.E.; *J. Phys. Chem.*, 84 (1980), p.2933.
62. Bottero, J.Y.; Axelos, M.; Tchoubar, D.; Cases, J.M.; Fripiat, J.J.; Fiessinger, F.; *J. Colloid Interface Sci.*, 117 (1987), p.47.
63. Akitt, J.W.; Farthing, A.; *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.*, (1981), p.1606.
64. Allouche, L.; Gérardin, C.; Loiseau, T.; Férey, G.; Taulelle, F.; *Angew. Chem. Int., Ed.* 39, (2000) 511.
65. Tosell, J.A.; *Geochim. Cosmochim. Acta*, 65 (2001), p.2549.

66. Lu, X.Q.; Chen, Z.L.; Yang, X.H.; *Water Res.*, 33 (1999), p.3271.
67. Carrier, Xavier; Marceau, Eric ; Lambert, Jean-François and Che, Michel; *Journal of Colloid and Interface Science*, 308 (2007), pp.429–437
68. Oberlander, R. K.; *Aluminas for Catalysts – Their Preparation and Properties. Applied Industrial Catalysis*, v. 3, , Academic Press, New York, 1984.
69. Morterra, C. and Magnacca, G.; *Catalysis Today*, 27(1996), pp.497-532.
70. Constantino, V. R. L.; Araki, K.; Silva, D. de O. e Oliveira, Wanda de; *Química Nova*, V. 25, 3(2002), PP.490-498.
71. Nofz, M.; Pauli, J.; Dressler, M.; Jager, Ch. and Altenburg, W.; *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 38(2006), pp.25–35.
72. Dressler, M.; Nofz, M.; Malz, F.; Pauli, J.; Jager, CH.; Reinsch, S.; Scholz, G.; *Journal of Solid State Chemistry*, 180 (2007), pp.2409–2419.
73. Meille, Valérie; *Applied Catalysis A: General*, 315 (2006), pp.1–17.
74. Meille, V.; Pallier, S.; Bustamante, G. V. S. C.; Roumanie, M.; Reymond, J. P.; ***Applied Catalysis A: General***, 286 (2005), 232–238.
75. Schimpf, S.; Lucas, M.; Mohr, C.; Rodemerck, U.; Brückner, A.; Radnik, J.; Hofmeister, H. and Claus, P.; *Catalysis Today*, 72 (2002), pp.63–78.
76. Xiaoding, Xu; Vonk, H.; Cybulski, A. and Moulijn, J.A.; *Studies in Surface Science and Catalysis*, 91(1995), pp.1069–1078.
77. Haas-Santo, K. ; Fichtner, M.; Schubert, K.; *Applied Catalysis A: General*, 220 (2001), pp.79–92.
78. Liguras, D.K. ; Goundani, K.; Verykios, X. E.; *Journal of Power Sources*, 130 (2004), pp.30–37.
79. Richardson, J.T.; Garrait, M.; Hung, J. K.; *Applied Catalysis A: General*, 255 (2003), pp.69–82.

80. Ahn, H.-G.; Lee, J.-D.; in: *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol.146, Elsevier, 2003, pp.701–704.
81. Shelef, M. and McCabe, R.W.; *Catalysis Today*, 62 (2000), p.35.
82. Agrafiotis, C. and Tsetsekou, A.; *Journal of the European Ceramic Society*, 22 (2002), pp.423–434.
83. Jiang, P.; Lu, G.; Guo, Yun; Guo, Yanglong; Zhang, S.; Wang, X.; *Surface & Coatings Technology*, 190 (2005), pp.314– 320.
84. Heck, R. M. and Farrauto, R. J., *Catalytic Air Pollution Control-Commercial Technology*. Van Nostrand Reinhold, New York, 1995.
85. Geus, J. W. and van Giezen, J. C., *Monoliths in catalytic oxidation. Catal. Today*, 1999, 47, pp.169–180.
86. Schneider, R.; Kiessling, D. and Wendt, G.; *Applied Catalysis B*, 28 (2000), pp.187–195.
87. Saracco, G. and Montanaro, L.; *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1995, 34, pp.1471–1479.
88. Burggraaf, A. J.; Keizer, K. and vanHassel, V. A.; *Solid State Ionics.*, 1989, 32/22, pp.771–782.
89. Luyten, J. ; Coymans, J.; Smolders, C.; Vercauteren, S.; Vansant, E. F. and Leysen, R.; *Journal of the European Ceramic Society*, 1997, 17, pp.273–279.
90. Lindqvist, K. and Liden, E.; *Journal of the European Ceramic Society*, 17(1997), pp.359–366.
91. Leenaars, A. F. M. and Burggraaf, A. J.; *J. Colloid Interface Sci.*, 1985, 105(1), pp.27–40.
92. Hsieh, H. P.; *Inorganic Membranes for Separation and Reaction*, Elsevier Science, Amsterdam, 1996.

93. Cini, P.; Blaha, S. R.; Harold, M. P. and Venkataraman, V.; *J. Membr. Sci.*, 1991, 55, pp.199–225.
94. Santos, L. R. B.; Pulcinelli, S. H. and Santilli; C. V.; *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 1997, 8, pp.477–481.
95. DUTRA, E. G. Metodologia teórica experimental para determinação de parâmetros básicos para elaboração de inventários de emissão de veículos leves do ciclo Otto. 160f Tese (Doutorado em engenharia mecânica na área de calor e fluidos), Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2007.
96. Portaria ANP- Agência Nacional de Petróleo Nº 309 de 27.12.2001 - DOU 28.12.2001
97. Dutra, E. G.; Fioravante, E. F.; Vale, R. M.; Andrade, R. M.; Metodologia Para Determinação de Fatores de Deterioração das Emissões de Poluentes para Veículos Leves. 8º CONGRESSO IBEROAMERICANO DE ENGENHARIA MECANICA, Cusco, Peru, 2007.
98. Kobayashi, Y.; Ishizaka, T. and Kurokawa, Y.; *Journal of Materials Science*, 40 (2005), pp.263-283.
99. Cla, C.; Scian, A.N.; Aglietti, E.F.; *Revista Matéria*, v.10, nº1, Março de 2005, pp.185 – 191.
100. Nazar, L.F.; Napier, D.G.; Lapham, D. and Epperson, E.; *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 180 (1990), p.117.
101. Fu, G.; Nazar, L.F. and Bain, A.D.; *Chem. Mater.*, 3 (1991), p.602.
102. Fitzgerald, J.J.; Piedra, G.; Dec, S.F.; Seger, M. and Maciel, G.E.; *Journal of the American Chemical Society*, 119 (1997), pp. 7832–7842.
103. Acosta, S.; Corriu, R.J.P.; Leclercq, D.; Lefèvre, P.; Mutin, P.H. and Vioux, A.; *Journal of Non-Crystalline Solids*, 170 (1994), 234-242.

104. Skoog, D.A.; Holler, F.J e Nieman, T. A.; Princípios de Análise Instrumental,. 5ª ed., Artmed Editora S. A., Porto Alegre, 2002.
105. Goldstein, J.I; Romis, A.D; Newbure, D.E; Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, 2ª ed., Plenum Publishing Corporation, New York, 1994.
106. [www.struers.com.br](http://www.struers.com.br). Acessado em 02/09/2007.
107. Ferreira, Meire Coelho; Preparo de Amostras para Realização de Testes de Micro dureza, UFSC, Florianópolis, 2004.
108. Gregg, S. J. and Sing, K. S. W.; Adsorption, Surface Area and Porosity, 2ª ed., NY Academic Press, San Diego, 1982.
109. Lowell, S. and Shields, J.E.; Powder Surface Area and Porosity, 3ª ed., Champman and Hall, Austrália, 1991.

## ANEXO I

## a) LAUDO DE ANÁLISE DO VEÍCULO ASTRA SEDAN 2.0 COM CATALISADOR

		<b>PROJETO EDUCATIVO</b> <b>INSPEÇÃO DE EMISSÕES VEICULARES</b> Cooperação técnica: FEAM, PBH, UFMG		
O.S.: 549	<b>Inspeção e Manutenção - PC-IM</b>		<i>Inspeção</i>	
<b>Informações gerais</b>				
Local : UFMG				
<b>Dados do veículo</b>				
Placa : LNC8664	Cidade : BELO HORIZONTE		Estado : MG	
Marca : CHEVROLET	Modelo : ASTRA SEDAN 2.0 MP1		Nº do Chassi :	
Hodômetro : 54448	Ano de Fabricação : 2000	Ano do Modelo: 2000	Combustível : Gasolina	
Temperatura do óleo lubrificante 90 à 110 (°C)				
<b>Condições gerais do ensaio</b>				
Rotação de marcha lenta : 950 (min <sup>-1</sup> )		Rotação de máxima livre : 8500 (min <sup>-1</sup> )		
<b>Inspeção Visual</b> Aprovado				
<b>Medição de Ruído não Realizada</b>				
<b>Medição de Gases</b>			<b>Ensaio conforme CONAMA 7/83</b>	
GASOLINA	Velocidade Angular	%COc	Diluição(%)	HC (ppm)
2600 (rpm)	2370	0,25	15,1	23
Marcha lenta	920	0,00	15,1	22
Limites	ML: 900-1200 rpm	1,00	mínimo 6%	700
<b>Aprovado</b>				
Responsável : LUIS/RONALD/SANTOS				1.16/03G
Date : 21/12/04	Hora Inicial : 14:10:20	Hora Final : 14:13:18	Nepro Eletrônica Industrial	

**b) LAUDO DE ANÁLISE DO VEÍCULO ASTRA SEDAN 2.0  
SEM CATALISADOR**

		<b>PROJETO EDUCATIVO</b> <b>INSPEÇÃO DE EMISSÕES VEICULARES</b> Cooperação técnica: FEAM, PBH, UFMG		
O.S.: 593	<b>Inspeção e Manutenção - PC-IM</b>		<i>Inspeção</i>	
<b>Informações gerais</b>				
Local : ESCAPAMENTO ASSUNÇÃO				
<b>Dados do veículo</b>				
Placa : LNC8884	Cidade : BELO HORIZONTE	Nº do Chassi :		Estado : MG
Marca : CHEVROLET	Modelo : ASTRA GLS	Ano de Fabricação : 2000		
Hodômetro : 54770	Ano do Modelo : 2000	Combustível : Gasolina		
Temperatura do óleo lubrificante : 85 à 110 (°C)				
<b>Condições gerais do ensaio</b>				
Rotação de marcha lenta : 950 (min <sup>-1</sup> )		Rotação de máxima livre : 8500 (min <sup>-1</sup> )		
<b>Inspeção Visual</b>				
Aprovado				
<b>Medição de Ruído não Realizada</b>				
<b>Medição de Gases</b>				<i>Ensaio conforme CONAMA 7/83</i>
GASOLINA	<i>Velocidade Angular</i>	<i>%COc</i>	<i>Diluição(%)</i>	<i>HC (ppm)</i>
2600 (rpm)	2500	0,70	14,9	85
Marcha lenta	860	0,58	14,5	113
Limites	<i>ML:800-1200 rpm</i>	1,00	<i>mínimo 6%</i>	700
Aprovado				
Responsável : LUÍS/SANTOS				1.10/03G
Data : 05/01/05	Hora Inicial : 14:34:44	Hora Final : 14:45:54	Napro Eletrônica Industrial	

## ANEXO II

### FUNDAMENTOS TEÓRICOS DAS PRINCIPAIS TÉCNICAS DE ANÁLISE UTILIZADAS

#### 1- MICROANÁLISE E MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA [104 ]

No microscópio eletrônico, ao invés de luz visível, a amostra é bombardeada com um feixe de elétrons altamente energético, permitindo, portanto, um poder de resolução bem mais elevado que na microscopia óptica.

Seu princípio se baseia, conforme representado esquematicamente na Figura 81, na interação do feixe de elétrons com a matéria, dando origem a diversos efeitos. De forma genérica estas interações podem ser divididas em duas categorias: a) interações elásticas que afetam a trajetória dos elétrons no feixe sem alterar significativamente sua energia e b) interações inelásticas, que resultam na transferência parcial ou total da energia dos elétrons para o sólido. O sólido no estado excitado pode então emitir elétrons secundários e raios X, dentre outros.

No caso de interações elásticas, ou espalhamento elástico, a colisão de um elétron com o átomo causa uma mudança na direção de seu movimento, sem alterar sua energia cinética. O ângulo de deflexão dos elétrons que atingem a superfície do sólido varia de 0 a 180°. A maioria dos elétrons que colidirem inelasticamente com os átomos da superfície em estudo acabará por perder sua energia e permanecerá no sólido, mas os elétrons que colidirem elasticamente com os átomos da superfície podem sofrer várias colisões e sair novamente da superfície, sendo então chamados de elétrons retro-espalhados (back scattered electrons). São estes elétrons, juntamente com os elétrons secundários, que são responsáveis pelas imagens observadas ao microscópio eletrônico.

Para o estudo da morfologia da superfície e da composição elementar da amostra bombardeada pelos elétrons, três efeitos são mais importantes:

- Produção de elétrons secundários;

- Retro-espalhamento de elétrons primários;
- Fluorescência de raios X.

Os dois primeiros efeitos citados são responsáveis pela formação de imagens no tubo de raios catódicos do microscópio eletrônico, e o terceiro efeito possibilita a identificação da composição elementar da superfície em estudo, através da utilização de um espectrômetro de raios X de energia dispersiva acoplado ao microscópio eletrônico, que caracteriza o que se chama convencionalmente de microsonda eletrônica. Esta combinação de microscópio eletrônico com um detector de raios X permite, por exemplo, o mapeamento da distribuição de elementos (com número atômico acima de  $Z=11$ ) em uma superfície, que pode ser inicialmente caracterizada através da microscopia eletrônica.

O rendimento de elétrons retro-espalhados (um dos fatores responsáveis pelo contraste na Micrografia obtida no tubo de raios catódicos) varia em função do número atômico do elemento que é bombardeado pelo feixe eletrônico. Baseando-se nesta característica, as diferentes camadas que compõem o corte estratigráfico podem ser observadas. As imagens por elétrons retro-espalhados de compostos que contém elementos de elevado peso atômico são em geral bem mais claras que aquelas geradas por compostos com elementos mais leves. As camadas orgânicas, por exemplo, apresentam um tom de cinza bastante característico, exatamente devido à ausência de metais.

### **1.1- ESPECTROSCOPIA POR DISPERSÃO DE ENERGIA (EDS) E POR DISPERSÃO DE COMPRIMENTO DE ONDA (WDS) [105 ]**

Estes dois tipos diferentes de espectroscopia são empregados para a detecção de raios X característicos, ambos permitindo a realização de microanálises qualitativas e quantitativas. No WDS são empregados analisadores e difração ( $n\lambda = 2d \sin\theta$ ) para a identificação dos raios X segundo o comprimento de onda da radiação (monocromador). No EDS ocorre a discriminação de todo o espectro através de um detector de estado sólido de Si (Li) ou Ge. Uma

comparação entre as principais características destes dois tipos de espectroscopia é mostrada na Tabela 27.

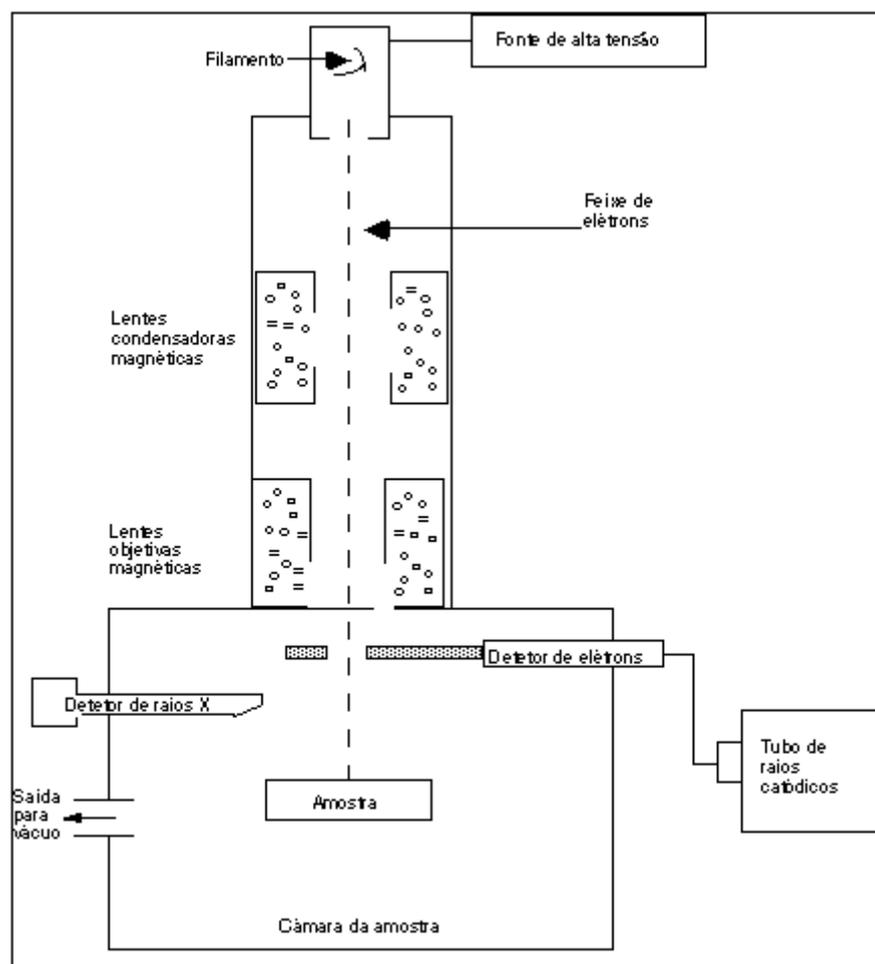


Figura 81 - Configuração esquemática de um microscópio eletrônico de varredura. (o detector de raios X faz parte da microsonda eletrônica). [104].

<b>Tabela 27 - Comparação entre as espectroscopias de WDS e EDS [105]</b>		
	<b>WDS</b>	<b>EDS</b>
Elementos Detectáveis	Z>4	Z>11
Concentração Mín. em (ppm)	220-750	1000
Resolução	10eV	150eV
Precisão Quantitativa Relativa		1-10% (utilizando ZAF)

No caso da EDS, fótons com energia correspondente ao espectro de raios-X atingem o detector do EDS quase que simultaneamente, possibilitando analisar a todos os comprimentos de onda também de modo simultâneo. Os pulsos de voltagem são transferidos a um analisador de multicanal, que possui da ordem de 1000 canais, cada um correspondendo a uma faixa de voltagem. Quando um pulso de voltagem atinge o detector, ele é direcionado ao canal apropriado ao seu valor e o analisador armazena todo o espectro, que pode ser obtido em segundos.

Os detectores baseados na medida de energia (EDS) são os mais usados que os baseados na medida do comprimento de onda (WDS) por terem como grande vantagem a rapidez na avaliação dos elementos. Uma amostra contendo elementos na ordem de 10% ou mais pode ser identificado em apenas 10 s e cerca de 100 s para avaliar um elemento na ordem de 1%. Apesar da menor resolução da espectroscopia por energia dispersiva, 140 eV para a raia  $K\alpha$  do Mn, quando comparada com os espectrômetros por comprimento de onda, 5-10 eV, esta técnica permite obter resultados quantitativos bastante precisos.

Os espectrômetros por dispersão de comprimento de onda (WDS) são projetados de modo que o cristal difratado possa ser posicionado em um ângulo preciso e conhecido com relação ao feixe de raios X incidente. Então, se a difração ocorrer a partir de um conjunto de planos atômicos, o comprimento de onda é determinado pela lei de Bragg, a saber:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (6)$$

onde  $n$  é um inteiro (a ordem de difração),  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios X,  $d$  é o afastamento interplanar dos planos difratados, e  $\theta$  é o ângulo de Bragg medido a partir dos planos difratados

## **2 - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE CERÂMICA POR EMBUTIMENTO PARA USO NO MEV E NA MICROANÁLISE**

As amostras de catalisador foram embutidas em resina para facilitar o manuseio e melhorar o resultado do polimento, tendo em vista a necessidade de uma superfície plana para realização de microanálise eletrônica. O embutimento consiste na imersão da amostra em uma resina, colocada numa fôrma geralmente cilíndrica, que sofre um processo de polimerização convertendo-se em sólido, ficando assim a amostra contida no seu interior [106].

O embutimento pode ser a frio ou a quente. Para materiais cerâmicos frágeis, como é o caso dos catalisadores, o embutimento a frio é o mais indicado. Os materiais de embutimento mais utilizados são a resina acrílica, a resina de poliestireno (ou poliestirênica) e a epóxi.

Na preparação da amostra pelo embutimento a frio, utilizando resina epóxi, o lado da amostra a ser submetido ao teste deve ser colocado voltado para a superfície de apoio. É utilizado um tubo plástico, com diâmetro compatível com o tamanho da amostra, o qual é apoiada em uma superfície plana, lisa e limpa. Vaselina deve ser aplicada na parede interna do tubo plástico, como forma de facilitar a remoção do corpo de prova após polimerização da resina (a remoção do corpo de prova do tubo plástico é opcional) [107].

A amostra deve ser colocada em posição eqüidistante da parede interna do tubo plástico, sendo importante manter a amostra nesta posição, o que pode ser conseguido mediante fixação em uma superfície auto-adesiva.

A seguir, a resina preparada (proporções indicadas pelo fabricante) deve ser vertida, devagar, sobre a amostra, sendo o tempo de cura da resina epóxi cerca de 24h.

Alguns defeitos podem ocorrer após a polimerização da resina. Estes defeitos são provenientes do não seguimento das normas de manipulação das resinas

de embutimento. As principais causas e suas soluções estão relacionadas na Tabela 28.

**Tabela 28** – Tipos de defeitos que podem ocorrer no embutimento a frio [107].

TIPO DE DEFEITO	CAUSA	RECOMENDAÇÕES
Bolhas	Agitação muito rápida durante a mistura da resina com o catalisador.	Misturar a resina e o catalisador lentamente.
	Temperatura muito elevada durante o período de cura.	A temperatura máxima permitida não deverá exceder 80°C.
Falta de fusão	Quantidade insuficiente de catalisador.	Corrigir a proporção dos constituintes da mistura.

O lixamento deve ser realizado após o embutimento. Sua finalidade é remover qualquer desnivelamento da superfície da amostra, tornando-a plana e isenta de incrustações (partículas que ficam retidas em amostras porosas, principalmente). Estas incrustações são provenientes do disco de corte ou, então, da lixa. O lixamento deve ser realizado em lixadeiras elétricas rotativas (politrizes).

A refrigeração durante o lixamento tem o objetivo de:

- Minimizar o empastamento, fazendo com que o abrasivo da lixa seja distribuído mais uniformemente quando em contato com a amostra;
- Remover partículas do abrasivo, da resina de embutimento e da própria amostra que se aderem à superfície da amostra;
- Minimizar o aquecimento (amostras metálicas), que é consequência do atrito entre a lixa e a amostra.

Geralmente a refrigeração é realizada com água. O fluxo de água deve ser o suficiente pra manter a renovação constante da película líquida sobre a lixa e, assim, remover as partículas soltas da superfície da lixa. O excesso de água diminui a eficiência da lixa e provoca ondulações do papel, que leva ao aparecimento de outros planos. No caso de amostras que reagem com a água, deve-se utilizar outro líquido refrigerante (álcool, acetona ou outro líquido adequado) [107].

As lixas cobertas com carbeto de silício (SiC) são as mais usadas em função de sua elevada dureza, resistência à água, excelente corte e baixo custo.

Para amostras de cerâmica do catalisador, embutidas a frio, em que uma película de resina está presente sobre a superfície, foram utilizadas lixas de 50, 200, 400, 600, 800 e 1200 mesh.

O tempo de lixamento para a remoção da película de resina estará na dependência de sua espessura. Neste caso, é importante que decorridos 30 segundos, seja feita uma inspeção visual e ao microscópio óptico (M.O) (Figura82) para supervisionar a remoção da película de resina.

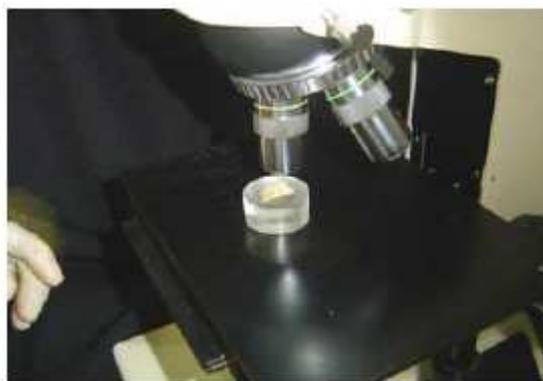


Figura 82 - Visualização da amostra ao Microscópio Óptico (M.O.).

Ao mudar de lixa (granulação), o corpo de prova deve ser girado 90° de forma que os riscos da(s) lixa(s) anterior(es) seja(m) eliminado(s). Para verificar a eliminação desses riscos é necessário avaliar a amostra, em intervalos regulares de tempo, ao M.O. Previamente à avaliação ao M.O., deve ser

realizada a lavagem do corpo de prova em água corrente (ou água destilada ou água deionizada). A utilização de uma das soluções citadas está na dependência das normas exigidas para cada experimento em particular.

A cada troca de lixa também é necessário promover a lavagem do corpo de prova em água corrente. O ultrassom propicia uma limpeza mais acurada, através de energia vibratória que provoca a cavitação no interior do líquido com a conseqüente formação de microbolhas. Estes procedimentos possibilitam observar o acabamento superficial antes de passar para a lixa seguinte; evitam que grãos de uma lixa contaminem a próxima lixa; impedem que esses grãos riskem a amostra, o que geraria uma imagem escurecida em algum local da mesma. Esta imagem escurecida pode ser confundida com a resina recobrando a amostra.

Após a lavagem e previamente à avaliação da amostra ao M.O., é recomendado aplicar um chumaço de algodão embebido em álcool sobre a superfície molhada da amostra, com o objetivo de acelerar a evaporação da água. A seguir, aplicar ar quente (secador) para secagem.

O lixamento é realizado em lixadeira elétrica circular de unidade simples (um prato circular). A maioria das lixadeiras possui velocidade de 300 a 600 rpm.

O local da politriz que promove o corte mais significativo é a periferia do prato. O local de posicionamento do corpo de prova sobre o disco de lixamento deve ser o mesmo durante toda a etapa do processo e a pressão deve ser moderada e firme. O uso de pressão muito excessiva poderá provocar a aderência de partículas de SiC sobre o corpo de prova, assim como trincas na amostra quando a mesma é muito frágil podendo, conseqüentemente, promover o destacamento de partes da amostra. É importante não movimentar a amostra durante o lixamento, a fim de evitar a formação de mais de um plano.

Após o lixamento é feito o polimento, cuja finalidade é obter uma superfície lisa, isenta de riscos e com alta refletividade. Não é obrigatório que a superfície

esteja totalmente isenta de riscos, entretanto, quando se deseja a obtenção de uma fotomicrografia da amostra torna-se imprescindível a ausência total de riscos.

Previamente a esta etapa, o corpo de prova deverá ser lavado e limpo em cuba de ultrassom, com o intuito de remover partículas do abrasivo da lixa que ficaram retidas na superfície. Entre as etapas do polimento, o corpo-de-prova também deverá ser lavado em água corrente (ou água destilada ou água deionizada) e, a seguir, limpo em ultrassom. Este procedimento possibilita remover resquícios do agente polidor que permaneceram na superfície da amostra. O tempo de ultrassom entre as granulações do agente polidor deve ser de 10 minutos.

O polimento pode ser dividido em duas etapas:

- Polimento grosseiro: é utilizado abrasivo na faixa de 30 a 3  $\mu\text{m}$  e pano sem pêlos ou com pêlos baixos (panos de algodão, seda e nylon);
- Polimento refinado: é utilizado abrasivo de até 1  $\mu\text{m}$  e pano de pêlo médio ou alto (parecido com um tecido de veludo ou camurça).

O abrasivo à base de diamante é indispensável no polimento de cerâmicas, sendo comercializado em seringas plásticas (pasta) e recipientes para spray e suspensão.

Polimento mecânico rotativo foi realizado em politriz, mostrada na Figura 83, de unidade simples (um prato circular) com o prato de material metálico e removível. Deve ser iniciado com pressão moderada a elevada, a qual é reduzida à medida que o polimento estiver em fase adiantada. É realizado com o corpo de prova girando em sentido contrário à rotação da politriz ou parado.

Inicialmente, o pano de polimento deve receber o abrasivo selecionado (em pasta, spray ou suspensão) a seguir deve ser lubrificado com álcool, que é o mais indicado para o abrasivo de diamante, antes do corpo de prova ser posicionado para dar início ao polimento. No decorrer do polimento o pano

deverá ser lubrificado com freqüência. Após o polimento a amostra se encontra em condições para análise no MEV ou microsonda.



Figura 83 – Imagem da politriz. Em “a” adição de abrasivo e em “b” adição de álcool lubrificante [107].

### 3 - PICNOMETRIA A HÉLIO [108 , 109 ]

Essa técnica mede a densidade e volume do esqueleto do material, ou seja, da parte sólida sem poros. O gás hélio é geralmente usado, pois possui um raio atômico pequeno, suficiente para penetrar em poros abertos nanométricos. Os poros fechados não são medidos.

Essas medições são realizadas pelo uso do princípio de Arquimedes do deslocamento dos fluídos e pela lei de Boyle para determinar o volume. O estado do sistema a ser medido é definido como:

$$P_a V_c = n R T_a \quad (21)$$

Onde  $n$  é o número de mols do gás que ocupa o volume  $V_c$  a pressão ambiente  $P_a$ ,  $R$  é a constante universal dos gases e  $T_a$  é a temperatura ambiente em Kelvin. Quando uma amostra sólida com volume  $V_p$  é adicionada no porta amostra, a equação (21) é escrita como:

$$P_a ( V_c - V_p ) = n_1 R T_a \quad (22)$$

Quando pressurizado a alguma pressão acima a do ambiente, o estado do sistema apresenta-se como:

$$P_2 ( V_c - V_p ) = n_2 RT_a \quad (23)$$

Onde  $P_2$  indica a pressão acima da pressão ambiente e  $n_2$  representa o volume total de mols do gás contido no porta amostra. Conectando-se o sistema a um volume  $V_a$  ( conhecido ), a pressão irá cair gerando para um valor  $P_3$  descrito como:

$$P_3 ( V_c - V_p + V_A ) = n_2 RT_a + n_A RT_a \quad (24)$$

Onde  $n_A$  é o número de mols do gás contido no volume  $V_a$  a pressão ambiente. O termo  $P_a V_A$  pode ser usada no lugar de  $n_A RT_a$  na equação 24, obtendo-se

$$P_3 ( V_c - V_p + V_A ) = n_2 RT_a + P_a V_A \quad (25)$$

Substituindo  $P_2 ( V_c - V_p )$  da equação (23) para  $n_2 RT_a$ , teremos:

$$V_c - V_p = \frac{( P_a - P_3 ) V_A}{P_3 - P_2} \quad (26)$$

ou

$$V_p = \frac{( P_a - P_3 ) V_A}{( P_3 - P_a ) - ( P_2 - P_a )} = \frac{V_c + V_A}{( P_2 - P_a ) / ( P_3 - P_a )} \quad (27)$$

Uma vez que  $P_a$  é feito para ler zero ( sem adicionar pressão de gás ), então todas as pressões relativas a  $P_a$  serão zeradas e a equação fica:

$$V_p = \frac{V_c + V_A}{( P_2 / P_3 )} \quad (28)$$

A equação (28) é a equação de trabalho utilizada pelo picnômetro a hélio.

#### 4 - ADSORÇÃO DE GASES [108, 109 ]

Este é um dos métodos mais comuns de determinação das propriedades texturais de um material, como área superficial específica e porosidade e se baseia na determinação da quantidade de um adsorvato necessária para recobrir com a superfície de um adsorvente. Os adsorvatos normalmente utilizados para esse fim são gases e, por isso, torna-se necessário o estudo da interação entre o gás e o sólido no processo de adsorção. Esta interação é devido ao fato dos átomos de qualquer superfície não possuírem forças de atração perpendiculares balanceadas sobre seu plano, ocasionando certo grau de insaturação.

Utilizando o princípio da adsorção gasosa é possível investigar as irregularidades das superfícies e no interior dos poros em nível atômico. A quantidade adsorvida depende da temperatura, da pressão e da interação potencial entre vapor (adsorbato) e a superfície (adsorvente).

Quando o estudo do fenômeno de adsorção é feito com o objetivo de se obter informações sobre a área específica e a estrutura porosa de um sólido, a construção de uma isoterma de adsorção é de fundamental importância, pois sua forma revela muitos detalhes sobre as características do material. A isoterma mostra a relação entre a quantidade molar de gás  $n$  adsorvida ou dessorvida por um sólido, a uma temperatura constante, em função da pressão do gás. Por convenção, costuma-se expressar a quantidade de gás adsorvida pelo seu volume  $V_a$  nas CNTP – Condições Normais de Temperatura e Pressão ( $0^\circ\text{C}$  e 760 torr), enquanto que a pressão é expressa pela pressão relativa  $P/P_0$ , ou seja, a relação entre a pressão de trabalho e a pressão de vapor do gás na temperatura de nitrogênio líquido.

O formato da isoterma é função do tipo de porosidade do sólido. Várias são as formas de isotermas conhecidas até hoje porém, todas são variações de seis tipos principais. Os cinco primeiros tipos foram primeiramente sugeridos por Brunauer em 1938, sendo o sexto tipo proposto mais tarde. A Figura 84 mostra os seis tipos de isotermas.

Na literatura existem milhares de isotermas de adsorção, medidas em uma larga variedade de sólidos. Entretanto, a maioria dessas isotermas, que resultam da adsorção física, podem ser convenientemente agrupadas nos tipos já mencionados. Como pode ser notado, isotermas tipo IV e V possuem histerese, mas os efeitos delas são suscetíveis de aparecer nos outros tipos de isotermas também. A isoterma VI, apesar de relativamente rara, é de particular interesse teórico.

A isoterma do tipo I é característica de sólidos com microporosidade. As isotermas do tipo II e IV são típicas de sólidos não porosos e de sólidos mesoporosos, respectivamente. As isotermas do tipo III e V são características de sistemas onde as moléculas do adsorvato apresentam maior interação entre si do que com o sólido. Estes dois últimos tipos não são de interesse para a análise da estrutura porosa. A isoterma do tipo VI é obtida através da adsorção do gás por um sólido não poroso de superfície quase uniforme, o que representa um caso muito raro entre os materiais mais comuns.

Nas isotermas dos tipos IV e V, são observados dois ramos distintos. O inferior mostra a quantidade de gás adsorvida com o aumento da pressão relativa, enquanto que o ramo superior representa a quantidade de gás dessorvida no processo inverso. Esses dois tipos de isotermas são característicos de sólidos mesoporosos e macroporosos, nos quais o processo de evaporação é diferente do processo de condensação. Quando a condensação se dá dentro dos poros, onde as forças de atração são maiores devido à proximidade entre as moléculas, esta pode ocorrer a pressões menores do que em sólidos não porosos. A evaporação, porém, é dificultada pelo formato do poro. Os diferentes caminhos caracterizam uma histerese entre os processos de adsorção e dessorção. A isoterma do tipo IV nada mais é do que a isoterma do tipo II com o fenômeno de histerese, que será mais pronunciado quanto maior for a dispersão de tamanhos de poro. A ausência de histerese não significa a ausência de porosidade, já que alguns formatos de poro podem levar a processos iguais de adsorção e dessorção.

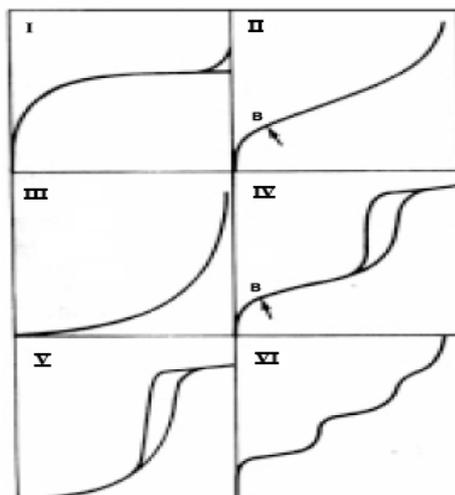


Figura 84 - Isotermas ( $n$  versus  $P/P_0$ ) do tipo I ao tipo VI [109]

Para sólidos microporosos, a isoterma do tipo I mostra um ramo quase vertical na primeira região da curva. Isto se deve à grande facilidade de adsorção em poros com diâmetros menores que 20 Å. Após o preenchimento dos microporos, que acontece em ordem crescente de tamanho, praticamente não há outras regiões onde a adsorção seja significativa. A curva portanto mostra uma região quase constante que volta a crescer quando o fenômeno de condensação começa a ocorrer.

A isoterma do tipo II, originada a partir da adsorção em um sólido não poroso, mostra um aumento rápido da quantidade de gás adsorvida para valores baixos de pressão relativa, que se torna mais lento para valores intermediários de  $P/P_0$ . Este comportamento se deve à forte interação das primeiras moléculas de gás com os sítios mais ativos do sólido. Após o preenchimento desses sítios, o gás passa a interagir com os de mais baixa energia. Isso é visualizado pela menor inclinação da região central da isoterma. Na região final da curva ocorre um aumento rápido da quantidade de gás adsorvida em função da pressão relativa. Isso se deve ao início da formação de camadas múltiplas e posterior condensação. Informações sobre a área do sólido são extraídas a partir da primeira região da curva, ou seja, da região onde se tem a formação de uma monocamada.

A determinação dos tamanhos e distribuição dos poros também pode ser feita por adsorção gasosa. Num mesmo sólido existem poros de uma grande variedade de formas e tamanhos. Um especial interesse está na largura dos poros, no diâmetro de um poro cilíndrico ou na distância entre os lados de um poro tipo fenda. Uma classificação dos poros de acordo com sua largura média, originalmente proposta por Dubinin, e agora oficialmente adotada pela União Internacional de Química Pura e Aplicada é apresentada resumidamente na Tabela 29.

**Tabela 29** - Classificação dos poros segundo seu diâmetro [108,109]

Classificação	Diâmetro (Å)
Ultramicroporo	$\Phi < 6$
Microporo	$6 < \Phi < 20$
Mesoporo	$20 < \Phi < 500$
Macroporo	$\Phi > 500$