

1 INTRODUÇÃO

Nas áreas metropolitanas o problema da poluição do ar tem-se constituído numa das mais graves ameaças à qualidade de vida de seus habitantes. Os veículos automotores são os principais causadores dessa poluição em todo mundo, uma vez que as emissões causadas por eles carregam diversas substâncias tóxicas que, em contato com o sistema respiratório, podem produzir vários efeitos negativos sobre a saúde das pessoas. Até meados de 1980, no Brasil, a poluição atmosférica urbana era atribuída às emissões industriais. Sendo assim, as ações dos órgãos ambientais visavam basicamente o controle das emissões dessas fontes. Com o rápido crescimento da frota veicular, verificou-se a enorme contribuição dessa fonte na degradação da qualidade do ar, principalmente nas regiões metropolitanas, o que levou a instituição pelo Governo Federal, em 1986, do Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores, Proconve, estabelecendo várias etapas para que as montadoras lançassem no mercado modelos cada vez menos poluidores. Em 1997, os automóveis nacionais alcançaram baixos índices de emissão semelhantes aos dos países de alta tecnologia, graças a modificações nos motores e, principalmente, devido ao uso de catalisadores .

Quanto à legislação em relação ao controle de emissão de poluentes de motores automotivos, pode-se traçar o seguinte histórico (tabela I):

- 1950: Início dos primeiros trabalhos para controle de emissões nos EUA.
- 1967: Primeira lei federal americana para o controle de emissões (HC e CO).
- 1973: Criação das primeiras normas para o controle do NOx.
- 1975: Carros americanos começaram a ser equipados com conversores catalíticos.
- 1986: Publicação do PROCONVE no Brasil estabelecendo 3 etapas de redução do nível de emissões .

- 1988/89: Entrou em vigor a primeira etapa no Brasil: (fase 1).
- 1992: Entrou em vigor a fase 2 no Brasil.
- 1997: Entrou em vigor a fase 3 no Brasil.

Tabela I - Limites máximos de emissão de poluentes para veículos leves de passageiros (gasolina) nas fases 1, 2 e 3.

	Fase 1	Fase 2	Fase 3
CO (g/km)	24	12	2
HC (g/km)	2,1	1,2	0,3
NOx (g/km)	2	1,4	0,6
Aldeídos (g/km)	n.a.	0,15	0,03
CO mL (vol - %)	3	2,5	0,5
HC mL (ppm)	n.a.	400	250
Evaporativos	n.a.	6 g/test	6 g/test

Para o cumprimento destes limites, é necessária a aplicação de tecnologias e sistemas que otimizem o funcionamento dos motores para proporcionar uma queima perfeita de combustível e, conseqüente diminuição das emissões bem como do consumo de combustível. Na fase implantada em 1992, a utilização de catalisadores se fez necessária para alcançar os níveis estipulados.

Para a fase atual de exigências que teve início em 1997, além do catalisador, foi preciso, também, que se acrescentasse novos dispositivos tais como a injeção eletrônica e outros componentes que compõem a chamada eletrônica embarcada.

A redução dos níveis de emissão de poluentes por veículos novos é um fator fundamental de controle da poluição do ar, mas torna-se também necessário assegurar que os veículos sejam mantidos pelos usuários dentro dos padrões recomendados.

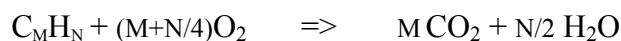
Os principais poluentes lançados na atmosfera pelos veículos automotores são: hidrocarbonetos (HC), óxidos de nitrogênio (NOx), monóxido de carbono (CO), óxidos de enxofre (SOx), material particulado (fuligem) e aldeídos. À exceção dos aldeídos, os demais poluentes são, normalmente, qualificados e quantificados. A emissão de óxidos de enxofre (SOx) ocorre em função do teor do mesmo no combustível; no caso do álcool, esta emissão é desprezível, já que o teor de

enxofre neste combustível é praticamente nulo.

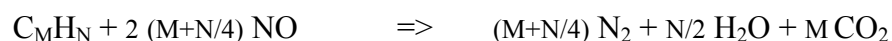
A emissão de cada um desses poluentes varia de acordo com o tipo de veículo, tipo de combustível utilizado, tipo de motor e sua regulação, o estado de manutenção do veículo e a maneira de dirigir. O veículo desregulado aumenta consideravelmente o consumo de combustível e, conseqüentemente, a emissão dos poluentes.

As principais reações que ocorrem nos catalisadores automotivos são a oxidação do CO e dos hidrocarbonetos e a redução do NO_x. Além destas, ocorrem reações indesejadas. As reações envolvidas estão listadas a seguir:

1) Oxidação do CO e HC



2) Redução de NO_x



3) Reações não desejadas

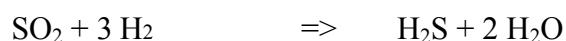




Figura 1 - Catalisador no suporte cerâmico (a) e conversor catalítico (b) [1].

Os catalisadores automotivos utilizam como suporte um material cerâmico (cordierita - $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) em forma de colméia, representado na figura 1a. 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_2), além de outros elementos como o níquel (Ni), o zircônio (Zr), o bário (Ba) e o lantânio (La). Basicamente o efeito catalítico destes catalisadores se deve aos metais nobres, auxiliados pelo CeO_2 . Os demais elementos funcionam como estabilizadores estruturais, promotores, armadilhas (traps) para contaminantes, etc. O suporte cerâmico com o catalisador sobre ele depositado é envolto por uma cápsula metálica chamada de conversor catalítico, figura 1b.

Tendo em vista que as reações de oxidação e de redução são realizadas de forma simultânea nos catalisadores automotivos, é necessário manter a relação entre os poluentes e o O_2 próxima ao ponto estequiométrico que seria na razão ar/combustível (A/F) igual a 14,6 (figura 2). Assim, utilizam-se sensores de O_2 que medem e controlam o teor deste gás em regiões próximas ao catalisador. Estes procedimentos resultam em uma oscilação do teor de oxigênio na mistura reacional, a qual é minimizada pela presença do sistema $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ no sistema. A função do $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ é fornecer oxigênio da sua própria rede cristalina, quando a mistura está rica, ou seja, com falta de O_2 , sendo este óxido posteriormente reoxidado, quando a mistura se encontra em condições pobres, isto é, com excesso de O_2 .

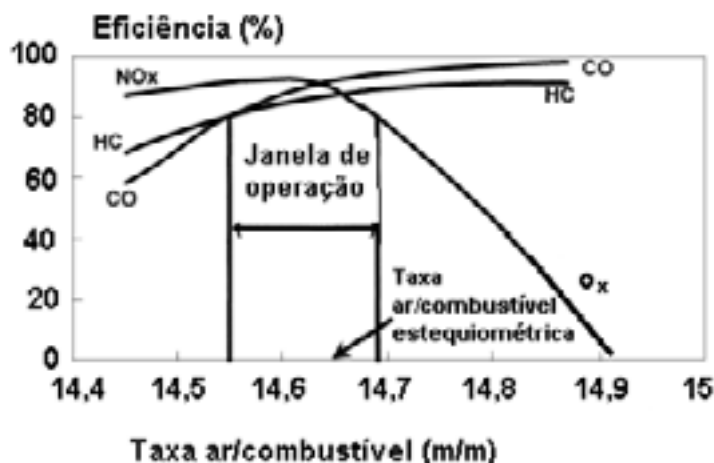


Figura 2 – Representação da janela de operação onde a taxa de ar/combustível é estequiométrica [2].

O CeO_2 é utilizado devido às suas características intrínsecas que propiciam o armazenamento de O_2 . O ZrO_2 é incorporado ao CeO_2 a fim de aumentar também a concentração de defeitos necessária à mobilidade do oxigênio e também à estabilidade térmica do CeO_2 . Esta última propriedade é muito importante uma vez que os catalisadores automotivos têm de ser capazes de suportar altas temperaturas sem perder suas características, ou seja, sem que deixem de acontecer as reações redox necessárias.

Além da utilização como suporte de catalisadores automotivos, o óxido misto $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, cuja estrutura é mostrada na figura 3, também tem sido empregado na reação de reforma do metano e na oxidação do CO e do C_3H_6 .

De modo geral, fabricantes de catalisadores fornecem suportes dos mesmos tendo em vista difundir o seu uso industrial através do desenvolvimento de diferentes aplicações. Esse fato permite que os laboratórios de pesquisa desenvolvam uma base de conhecimento sobre os mais diferentes materiais. No caso do sistema $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, esta questão se coloca de forma diferente, uma vez que as empresas produtoras de catalisadores automotivos mantêm sigilo quanto à fabricação dos mesmos. Esse material não é cedido por nenhum dos fabricantes. Isso se deve à importância estratégica desse sistema. A preparação desse suporte em laboratório vem sendo estudada segundo diferentes metodologias, podendo-se citar a técnica sol-gel, microemulsão, hidrólise da uréia, complexação de cátions por citrato, entre outras. Sem dúvida, uma das técnicas mais simples e que gera

materiais com características adequadas é a coprecipitação. Apesar de algumas informações sobre essa técnica estarem disponíveis na literatura aberta [3,4], pouco se conhece sobre a influência das condições de preparação sobre a redutibilidade dos materiais gerados.

Sendo assim, o objetivo deste trabalho é estudar detalhadamente o método de coprecipitação visando determinar os parâmetros mais relevantes que possam alterar as propriedades redox e também as estruturais do sistema $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$.

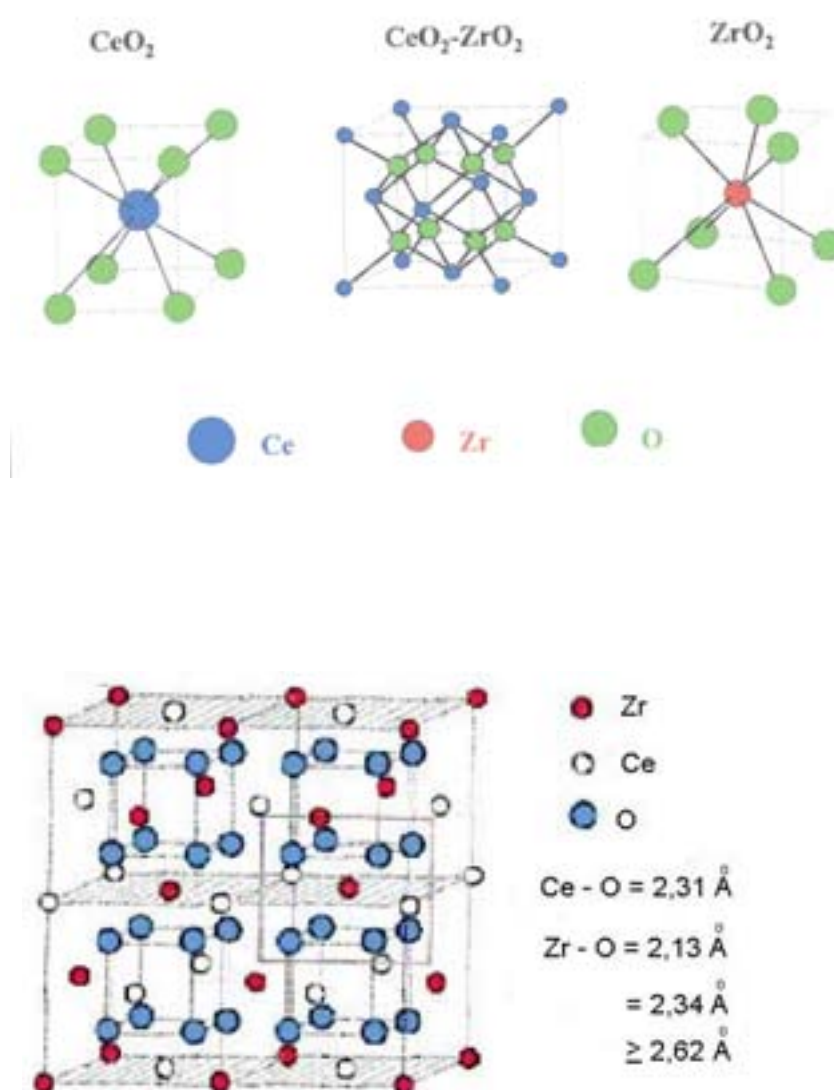


Figura 3 – Estrutura do óxido misto $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$.