

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**ATIVIDADE DE OXIDAÇÃO DE PROPANO EM
CATALISADORES AMBIENTAIS COM COBRE/ Al_2O_3
SUPORTADOS EM MONOLITOS DE CORDIERITA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Bianca Hartwig Seyffert

Porto Alegre, fevereiro de 2000.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**ATIVIDADE DE OXIDAÇÃO DE PROPANO EM
CATALISADORES AMBIENTAIS COM COBRE/ Al_2O_3
SUPPORTADOS EM MONOLITOS DE CORDIERITA**

Bianca Hartwig Seyffert

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de concentração: Cinética e Catálise

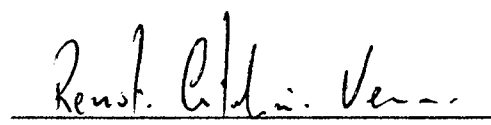
Porto Alegre, fevereiro de 2000.

Este trabalho foi desenvolvido no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, sob a orientação do Prof. Dr. Nilson Romeu Marcilio do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul e co-orientado pelo Prof. Dr. Renato Cataluña Veses do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

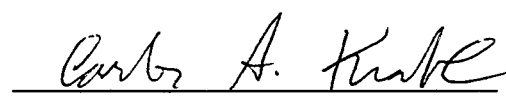
Orientador:



Prof. Dr. Nilson Romeu Marcilio

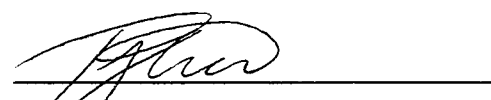
Co-orientador:


Prof. Dr. Renato Cataluña Veses

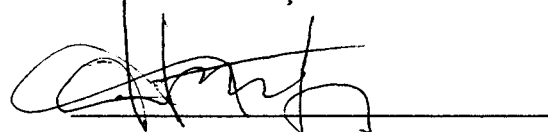
Banca Examinadora:


Prof. Dr. Carlos Alberto Krahl


Prof. Dr. Celso Camilo Moro


Prof.^a Dr.^a Sibe B. Castellã Pergher

Coordenadora do Curso de Pós-Graduação:


Prof.^a Dr.^a Talita Furlanetto Mendes

*“Se as coisas são inatingíveis, ora...
Não é motivo para não querê-las.
Que tristes os caminhos, se não fora
A presença distante das estrelas.”*

Mario Quintana

*“This is not the end.
It is not even the beginning of the end.
But it is the end of the beginning.”*

Winston Churchill

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Nilson Romeu Marcilio pela orientação e dedicação demonstrados.

Ao Prof. Dr. Renato Cataluña Veses pela co-orientação e colaboração.

Aos meus pais e meus irmãos pelo incentivo e compreensão a mim sempre dedicados.

À amiga Maria Fernanda de Laquila Tartoni pela amizade, apoio e incentivo firmados durante esse período.

Aos amigos Roger da Rosa Godolphin e Eduardo Gaspar Franzen Ferreira pela colaboração e companheirismo em todos os momentos.

Aos amigos Luciano Farina, Clauren Martins, Cristina Hoff, Cristina Cordella, Laura Berasain, Leandro Lusa e demais colegas do mestrado pela constante motivação.

A Capes e Fapergs pelo apoio financeiro durante o desenvolvimento do trabalho.

A todos aqueles, que de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho, o meu sincero agradecimento.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	VIII
LISTA DE TABELAS.....	XI
LISTA DE TABELAS.....	XI
LISTA DE SÍMBOLOS.....	XIV
RESUMO	XVI
ABSTRACT	XVII
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA.....	4
2.1.1 <i>Causas Fundamentais da Poluição Veicular</i>	6
2.1.1.1 Projeto do Veículo.....	6
2.1.1.2 Características do Combustível.....	8
2.1.1.3 Manutenção dos Veículos em Uso	9
2.1.2 <i>Causas Não Tecnológicas Relacionadas com a Poluição Veicular</i>	10
2.1.2.1 Transporte Urbano.....	10
2.1.2.2 Fatores Associados ao Crescimento da Frota.....	11
2.1.3 <i>Impacto das Tendências do Transporte Urbano</i>	11
2.1.3.1 Custos Associados.....	12
2.1.3.2 Congestionamentos	12

2.1.3.3	Consumo de Energia e Poluição do Ar	13
2.1.4	<i>Os Poluentes Atmosféricos e seus Efeitos na Saúde</i>	14
2.1.4.1	Monóxido de Carbono.....	14
2.1.4.2	Hidrocarbonetos	15
2.1.4.3	Óxidos de Nitrogênio	15
2.1.4.4	Oxidantes Fotoquímicos.....	16
2.1.4.5	Óxidos de Enxofre.....	17
2.1.4.6	Material Particulado	17
2.2	CATALISADORES AUTOMOTIVOS	20
2.2.1	<i>Histórico</i>	20
2.2.2	<i>Composição e Construção dos Catalisadores</i>	25
2.2.3	<i>Funcionamento e Eficiência dos Catalisadores</i>	28
2.2.4	<i>Envelhecimento e Envenenamento</i>	30
2.2.5	<i>Legislação no Brasil</i>	32
2.3	MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES.....	32
2.3.1	<i>Tipos de Suporte Empregados</i>	34
2.3.1.1	Alumina	34
2.3.1.2	Monolitos	36
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	39
3.1	PREPARAÇÃO DO MONOLITO CERÂMICO.....	39
3.2	PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES.....	41
3.2.1	<i>Catalisador CuA (cobre suportado em alumina)</i>	41
3.2.2	<i>Catalisador CuMN (cobre suportado em monolito)</i>	42
3.2.3	<i>Catalisador CuCDA (cobre suportado em cordierita)</i>	43

3.3	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	43
3.3.1	<i>Espectroscopia de Absorção Atômica.....</i>	43
3.3.2	<i>Área Superficial Específica.....</i>	44
3.3.3	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura.....</i>	44
3.4	MEDIDA DA ATIVIDADE CATALÍTICA.....	44
3.4.1	<i>Sistema de Alimentação de Gases.....</i>	46
3.4.2	<i>Sistema de Aquecimento.....</i>	46
3.4.3	<i>Reator.....</i>	47
3.4.4	<i>Sistema de Análise.....</i>	48
3.4.5	<i>Metodologia de Cálculo da Atividade Catalítica.....</i>	48
3.4.6	<i>Metodologia de Cálculo da Velocidade Espacial.....</i>	59
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	61
4.1	PROPRIEDADES DOS MONOLITOS CERÂMICOS.....	61
4.2	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA.....	61
4.3	ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA.....	62
4.4	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	63
4.5	ATIVIDADE CATALÍTICA.....	72
5	CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	85
6	APÊNDICE A.....	87
7	APÊNDICE B.....	97
8	APÊNDICE C.....	102
9	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	111

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Emissões relativas de poluentes por tipo de fontes	5
Figura 2.2 - A concentração de CO, NO e CH _x emitido por um motor a gasolina como função da proporção ar-combustível (λ)	21
Figura 2.3 – Concentrações típicas em gases de exaustão para um motor a gasolina	22
Figura 2.4 – Esquema básico conversor catalítico	26
Figura 2.5 – Localização do catalisador no automóvel	27
Figura 2.6 – Estruturas típicas de catalisadores automotivos.....	28
Figura 2.7 – Esquema geral da preparação de catalisadores sólidos	33
Figura 2.8 – Condições de decomposição de várias formas de alumina de transição.....	35
Figura 2.9 – Tipos de suporte de cordierita.....	36
Figura 3.1 – Esquema do protótipo de conformação eletroforética	40
Figura 3.2 – Arranjo unitário.....	40
Figura 3.3 – Monolito cerâmico de cordierita conformado por eletroforese	41
Figura 3.4 – Esquema para medida de atividade catalítica	45
Figura 3.5 – Protótipo do reator	48
Figura 3.6 – Seqüência de etapas de uma reação catalítica heterogênea	49
Figura 3.7 – Esquema das correntes de entrada e saída de um reator diferencial	57
Figura 4.1 – Rugosidade do monolito cerâmico de cordierita	64
Figura 4.2 – Detalhe da porosidade do monolito cerâmico de cordierita	64
Figura 4.3 – Espectro da composição típica da estrutura cerâmica de cordierita	65
Figura 4.4 – Monolito recoberto com alumina Interface de corte da cordierita e da alumina	66

Figura 4.5 – Detalhe da superfície do monolito recoberta com alumina	66
Figura 4.6 - Espectro da composição química do monolito recoberto com alumina	67
Figura 4.7 - Superfície do catalisador CuA.....	68
Figura 4.8 – Espectro da composição química do catalisador CuA.....	68
Figura 4.9 – Superfície do catalisador CuCDA.....	69
Figura 4.10 – Espectro da composição química do catalisador CuCDA	69
Figura 4.11 – Superfície do monolito impregnado com cobre.....	70
Figura 4.12 – Superfície do catalisador CuMN.....	71
Figura 4.13 – Espectro da composição química do catalisador CuMN.....	71
Figura 4.14 – Gráfico do $\ln r_A \times \ln C_A$ para o cálculo da ordem de reação para o catalisador CuA.....	72
Figura 4.15 – Gráfico do $\ln r_A \times \ln C_A$ para o cálculo da ordem de reação para o catalisador CuCDA.....	73
Figura 4.16 – Gráfico do $\ln r_A \times \ln C_A$ para o cálculo da ordem de reação para o catalisador CuMN.....	73
Figura 4.17 – Conversão x Temperatura para velocidade espacial de 10.000 h ⁻¹	76
Figura 4.18 – Conversão x Temperatura para velocidade espacial de 30.000 h ⁻¹	76
Figura 4.19 – Conversão x Temperatura para velocidade espacial de 100.000 h ⁻¹	77
Figura 4.20 – Velocidade de Reação x Temperatura para o catalisador CuA.....	78
Figura 4.21 – Velocidade de Reação x Temperatura para o catalisador CuCDA.....	79
Figura 4.22 – Velocidade de Reação x Temperatura para o catalisador CuMN.....	79
Figura 4.23 – Gráfico de $\ln k \times 1/T$ para o cálculo da energia de ativação na velocidade espacial de 10.000 h ⁻¹	80
Figura 4.24 – Gráfico de $\ln k \times 1/T$ para o cálculo da energia de ativação na velocidade espacial de 30.000 h ⁻¹	81

Figura 4.25 – Gráfico de $\ln k \times 1/T$ para o cálculo da energia de ativação na velocidade espacial de 100.000 h^{-1}	81
Figura B.1 – Cromatograma do Catalisador CuA – Temperatura de $400 \text{ }^\circ\text{C}$	97
Figura B.2 – Cromatograma do Catalisador CuA – Temperatura de $450 \text{ }^\circ\text{C}$	98
Figura B.3 – Cromatograma do Catalisador CuA – Temperatura de $500 \text{ }^\circ\text{C}$	98
Figura B.4 – Cromatograma do Catalisador CuCDA – Temperatura de $400 \text{ }^\circ\text{C}$	99
Figura B.5 – Cromatograma do Catalisador CuCDA – Temperatura de $450 \text{ }^\circ\text{C}$	99
Figura B.6 – Cromatograma do Catalisador CuCDA – Temperatura de $500 \text{ }^\circ\text{C}$	100
Figura B.7 – Cromatograma do Catalisador CuMN – Temperatura de $400 \text{ }^\circ\text{C}$	100
Figura B.8 – Cromatograma do Catalisador CuMN – Temperatura de $450 \text{ }^\circ\text{C}$	101
Figura B.9 – Cromatograma do Catalisador CuMN – Temperatura de $500 \text{ }^\circ\text{C}$	101

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Contribuição relativa das fontes de poluição do ar em 1996	6
Tabela 2.2 - Principais poluentes, fontes e efeitos à saúde e qualidade do ar	19
Tabela 2.3 – Emissões típicas para motores a gasolina (com e sem a presença de catalisadores) e motores a diesel	23
Tabela 2.4 – Regulamentação de emissões no Brasil.....	32
Tabela 3.1 – Composição química da cordierita utilizada (principais constituintes).....	39
Tabela 3.2 - Fluxo de gases máximo na CNTP (0 °C – 1 atm)	46
Tabela 3.3 – Resposta térmica relativa.....	54
Tabela 3.4 – Dados para o cálculo da velocidade espacial	60
Tabela 4.1 - Propriedades físicas dos monolitos cerâmicos de cordierita.....	61
Tabela 4.2 – Resultados de espectroscopia de absorção atômica.....	62
Tabela 4.3 – Equações das curvas $\ln r_A \times \ln C_A$	74
Tabela 4.4 – Ordem de reação parcial em relação ao propano (α) e ao oxigênio (β).....	74
Tabela 4.5 – Equações das curvas $\ln k \times 1/T$	82
Tabela 4.6 – Energia de Ativação Aparente e Fator Pré-Exponencial.....	82
Tabela A.1 – Determinação da Ordem da Reação 400°C (O ₂ fixo) - Teste Catalítico CuA/Propano	88
Tabela A.2 – Determinação da Ordem da Reação 450°C (O ₂ fixo) - Teste Catalítico CuA/Propano	89
Tabela A.3 – Determinação da Ordem da Reação 500°C (O ₂ fixo) - Teste Catalítico CuA/Propano	90
Tabela A.4 – Determinação da Ordem da Reação 400°C (O ₂ fixo) - Teste Catalítico CuCDA/Propano	91

Tabela A.5 – Determinação da Ordem da Reação 450°C (O ₂ fixo) - Teste Catalítico	
CuCDA/Propano	92
Tabela A.6 – Determinação da Ordem da Reação 500°C (O ₂ fixo) - Teste Catalítico	
CuCDA/Propano	93
Tabela A.7 – Determinação da Ordem da Reação 400°C (O ₂ fixo) - Teste Catalítico	
CuMN/Propano	94
Tabela A.8 – Determinação da Ordem da Reação 450°C (O ₂ fixo) - Teste Catalítico	
CuMN/Propano	95
Tabela A.9 – Determinação da Ordem da Reação 500°C (O ₂ fixo) - Teste Catalítico	
CuMN/Propano	96
Tabela C.1 – Determinação da Velocidade Específica da Reação (VE=10.000h ⁻¹) - Teste Catalítico CuA/Propano	103
Tabela C.2 – Determinação da Velocidade Específica da Reação (VE=30.000h ⁻¹) - Teste Catalítico CuA/Propano	104
Tabela C.3 – Determinação da Velocidade Específica da Reação (VE=100.000h ⁻¹) - Teste Catalítico CuA/Propano.....	105
Tabela C.4 – Determinação da Velocidade Específica da Reação (VE=10.000h ⁻¹) - Teste Catalítico CuCDA/Propano.....	106
Tabela C.5 – Determinação da Velocidade Específica da Reação (VE=30.000h ⁻¹) - Teste Catalítico CuCDA/Propano.....	107
Tabela C.6 – Determinação da Velocidade Específica da Reação (VE=100.000h ⁻¹) - Teste Catalítico CuCDA/Propano	108
Tabela C.7 – Determinação da Velocidade Específica da Reação (VE=10.000h ⁻¹) - Teste Catalítico CuMN/Propano.....	109

Tabela C.8 – Determinação da Velocidade Específica da Reação ($VE=30.000h^{-1}$) - Teste

Catalítico CuMN/Propano..... 110

LISTA DE SÍMBOLOS

α	Ordem de reação em relação ao propano
β	Ordem de reação em relação ao oxigênio
η	Ordem global de reação
ε_i	Fator de expansão, mudança do volume reacional na conversão completa do componente i
A_i	Área integrada do cromatograma referente ao componente i (unidades de área)
C_i	Concentração (mol/m^3)
CuA	Catalisador de cobre suportado em alumina
CuCDA	Catalisador de cobre suportado em cordierita com recobrimento de alumina
CuMN	Catalisador de cobre suportado em monolito cerâmico de cordierita com recobrimento de alumina
$E_{a_{ap}}$	Energia de ativação aparente (J/mol K)
F_i	Taxa de alimentação de componente i (mol/s)
k	Constante da taxa de reação
N_i	Moles do componente i
R	Constante dos gases ideais ($8,314 \text{ J/mol K}$)
r_i	Taxa de reação referente ao componente i ($\mu\text{mol/s.g}_{\text{Cu}}$ ou $\mu\text{mol/s.g}_{\text{cat}}$)
RTR	Resposta térmica relativa (área integrada do cromatograma/mol)
S	Área (m^2)
t	Tempo (s)
V	Volume (m^3)

W	Massa de catalisador no reator (g)
x_i	Fração do componente i convertido (conversão)
y_i	Fração molar do componente i na mistura

RESUMO

O constante aumento da utilização de veículos automotores tem ocasionado um significativo acréscimo do volume de poluentes na atmosfera. Este fato trouxe a necessidade de controlar a contaminação ambiental através da limitação dos níveis máximos de emissão e do desenvolvimento de tecnologias que possam garantir esses limites, como os catalisadores de três vias. Num motor a gasolina (Ciclo Otto), por exemplo, 1 % da composição típica dos gases de exaustão são considerados poluentes e são divididos em 0,85% CO, 0,05% de hidrocarbonetos e 0,08% NO_x. De acordo com a legislação brasileira o nível de hidrocarbonetos é limitado em 0,3 g/km.

No presente trabalho avaliou-se a utilização de cobre como metal ativo para aplicação em catalisadores automotivos de três vias. Os catalisadores foram preparados pelos métodos de impregnação úmida e por umidade incipiente obtendo-se um catalisador com 1% em peso de cobre disperso. Foram utilizados três suportes distintos: partículas de γ -alumina (CuA), partículas de cordierita (CuCDA) e monolito cerâmico de cordierita conformado por eletroforese (CuMN). Os catalisadores foram caracterizados através da determinação da área superficial BET (S_{BET}), análise química por espectroscopia de absorção atômica e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

A reação de oxidação total de propano foi testada em um reator tubular de leito fixo com fluxo contínuo isotérmico em três velocidades espaciais (10.000, 30.000 e 100.000 h⁻¹). A mistura reativa era composta por 2000 ppm de C₃H₈ num fluxo de hélio mantendo a proporção de 1:5 de C₃H₈/O₂. Os produtos da reação foram analisados por cromatografia gasosa.

Os resultados mostraram que a reação segue uma tendência de primeira ordem sendo que os valores de energia de ativação encontram-se numa faixa de 60-90 KJ/mol.K. Observou-se que mesmo com diâmetro do canal superior aos catalisadores industriais o catalisador CuMN não demonstrou problemas difusionais. Comprovou-se que a técnica de conformação de peças cerâmicas por eletroforese é adequada à produção de monolitos e que o método de deposição de alumina é eficiente para aumentar a área superficial utilizando-se os monolitos como suportes para catalisadores ambientais.

ABSTRACT

The increase of the number of vehicles produces a significant increment on the pollution in the atmosphere. Because of this is necessary to control the environmental contamination by emission limits and development of control technologies that could guaranty these limits, as the three way catalysts. In a gasoline motor (Otto engine), e.g., 1% of the typical composition in the exhaust gases is pollutant. They are divided in 0,85% CO, 0,05% HC and 0,08% NO_x. According to the Brazilian Legislation the limit of hydrocarbons emission level is at 0,3 g/km

The use of copper as active metal for application in three way catalysts was evaluated. The catalysts were prepared by wet impregnation and incipient wetness impregnation methods, in order to obtain a catalyst with 1 wt% of dispersed copper. Three different carriers were used in the catalyst preparation: γ -alumina particles (CuA), cordierite particles (CuCDA) and a monolithic structure of cordierite (honeycomb) conformed by electrophoresis (CuMN). The catalysts were characterized by the determination of the specific surface area BET (S_{BET}), chemical analysis by atomic absorption spectroscopy and scanning electron microscopy (SEM).

The total propane oxidation was tested in an isothermal continuous flow tubular fixed bed reactor at three space velocities (10.000, 30.000 and 100.000 h⁻¹). The feed mixture was composed of 2000 ppm of propane and oxygen in an helium flow. The molar ratio of propane/oxygen in the feed was 1:5. The reaction products were analyzed by gas chromatography.

The results showed that the reaction order could be considered as first order and the activation energy values are around 60-90 kJ/mol.K. It was observed that the catalyst CuMN has not demonstrated diffusion problems, even compared with the industrial catalysts that have a smaller diameter of the canal. It was verified that the electrophoresis method was appropriate to produce monoliths and that the washcoat of alumina method was efficient to increase the specific surface of the monoliths as carriers for environmental catalysts.

1 INTRODUÇÃO

A necessidade de controlar-se a contaminação ambiental produzida pelo aumento freqüente do tráfego de automóveis tem produzido uma evolução nos limites de emissão e nas tecnologias de controle. Em termos de poluição atmosférica observa-se que os veículos automotores são as principais fontes de monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos (HC), óxidos de nitrogênio (NO_x) e dióxido de enxofre (SO₂).

Tecnologias de combustão catalítica são de interesse em relação a vários problemas de poluição atmosférica, permitindo limitar as emissões de NO_x a compostos orgânicos voláteis de gases poluentes de origens diferentes. Típicos catalisadores de combustão são baseados em metais nobres (Pt, Pd) que são, no entanto, muito caros, tóxicos e sujeitos a desativação por envenenamento e por sinterização (BALDI et al, 1998).

As indústrias automobilísticas estão em constante modernização buscando novas tecnologias, com o intuito de minimizar a emissão de poluentes de seus veículos e reduzir custos, atendendo aos padrões de emissão de poluentes, estabelecidos de acordo com a legislação de cada país.

Os materiais utilizados atualmente como suporte para catalisadores automotivos, de acordo com BAGLEY *et al.* (1997), compõem-se de estruturas cerâmicas de cordierita obtidas pelo processo de extrusão. Porém a técnica de conformação eletroforética tem se apresentado como uma alternativa viável para produção desses substratos catalíticos (PICININI, 1996).

Catalisadores à base de óxido de cobre mostram uma atividade de oxidação de CO, por unidade de área superficial, similar aos catalisadores de metais nobres (KUMMER, 1980). Portanto, catalisadores suportados utilizando cobre como elemento

ativo, têm sido considerados como candidatos em potencial para substituírem os metais nobres nos catalisadores de controle de emissões de poluentes. PARK & LEDFORD (1998) mostraram que catalisadores à base de óxidos de cobre são utilizados para oxidação total de CO, hidrocarbonetos, hidrocarbonetos clorados e álcoois como também reações de redução de NO_x e SO₂.

O presente trabalho tem como objetivos:

- Obter os parâmetros cinéticos na reação de oxidação de propano, empregando catalisadores com cobre e avaliando-se a influência de três tipos diferentes de suporte: partículas de γ -alumina, partículas de cordierita e estrutura cerâmica monolítica de cordierita tipo favo de mel (colméia cerâmica);
- Testar a viabilidade operacional da utilização dos monolitos cerâmicos conformados por eletroforese como substratos para catalisadores automotivos;
- Desenvolver uma metodologia para aumentar a área superficial específica dos monolitos de cordierita através da impregnação de alumina;
- Avaliar a técnica de análise diferencial obtendo dados de laboratório na estimativa de parâmetros industriais.

No capítulo de Revisão Bibliográfica primeiramente irá se introduzir a problemática da poluição atmosférica proveniente dos veículos automotores analisando-se quais as causas fundamentais e não-fundamentais de poluição, bem como, o efeito dos poluentes atmosféricos na saúde. Logo, tem-se um histórico da utilização dos catalisadores automotivos, onde se trata da composição, construção, funcionamento e envelhecimento dos catalisadores. Evidencia-se, também os limites de emissão dos poluentes automotivos conforme a Legislação Brasileira.

A metodologia de preparação, as técnicas de caracterização e os testes catalíticos efetuados nos catalisadores estudados são descritos no capítulo de Materiais e Métodos.

No capítulo de Resultados e Discussão serão apresentados os resultados obtidos nos testes catalíticos da reação de oxidação de propano e também os resultados da caracterização dos catalisadores preparados.

As conclusões obtidas a partir da análise dos resultados e os fatos constatados durante a realização deste trabalho serão expostas no capítulo de Conclusões.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA

De um modo geral, pode-se afirmar que atualmente a principal fonte de poluição atmosférica e sonora nas principais regiões urbanas do País é proveniente dos veículos automotores. A presente afirmação deve ser entendida dentro de um contexto em que a frota de veículos, em face de seu contínuo e rápido crescimento e sua preponderância cada vez maior como meio de transporte, não só concentra a emissão de poluentes e ruído nas proximidades das vias de tráfego, como também, em face de sua mobilidade, dissemina esta poluição por onde circula.

Países avançados como a França, Itália, Alemanha e EUA que, apesar de disporem de sistemas de controle ambiental bastante severos, tem enfrentado episódios críticos de poluição do ar em regiões urbanas causados, principalmente, pelo uso intenso de veículos automotores (TAYLOR, 1987).

Prevenir e controlar a poluição veicular constitui-se em grande desafio, sobretudo frente à atual perspectiva de crescimento econômico, que enseja um rápido crescimento da frota circulante, sua maior utilização e conseqüente impacto na lentidão do trânsito, ciclo que provoca contínuo crescimento da emissão de poluentes. É importante considerar neste quadro que a frota circulante apresenta idade média relativamente alta, superior a 10 anos, e que em sua grande maioria os veículos apresentam manutenção deficiente, o que resulta em níveis de emissão de poluentes superiores aos que seriam normalmente observados.

Em termos de poluição atmosférica, a contribuição de cada fonte na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) pode ser facilmente visualizada na Figura 2.1,

onde se observa que os veículos automotores são as principais fontes emissoras de monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos (HC), óxidos de nitrogênio (NO_x), dióxido de enxofre (SO₂) e particulados.

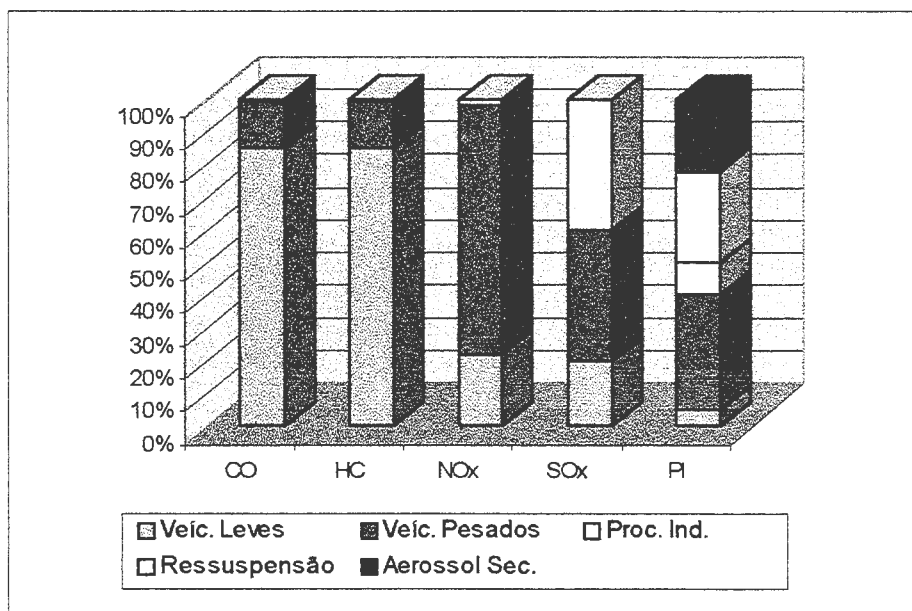


Figura 2.1 -Emissões relativas de poluentes por tipo de fontes
(Fonte: Resolução SMA nº 68, 05 nov. 1997)

A Figura 2.1 foi elaborada com base no inventário de fontes de emissão para a RMSP, que é baseado nas informações disponíveis na Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB) no ano-referência de 1996.

Na Tabela 2.1 pode-se observar a contribuição relativa das diversas fontes de poluição atmosférica, sendo que os veículos à gasolina são os que mais contribuem com a emissão de monóxido de carbono e hidrocarbonetos. Os veículos a diesel são os principais contribuintes na emissão de NO_x e juntamente com os processos industriais lideram na emissão de SO_x.

Tabela 2.1 - Contribuição relativa das fontes de poluição do ar em 1996

FONTE DE EMISSÃO		POLUENTES (%)				
		CO	HC	NO _x	SO _x	PI ⁽²⁾
TUBO DE ESCAPAMENTO DE VEÍCULOS	GASOOL*	58	22	17	18	9
	ÁLCOOL	17	8	7	--	--
	DIESEL ⁽¹⁾	18	12	70	41	31
	TÁXI	3	1	1	1	--
	MOTOCICLETA E SIMILARES	2	1	--	1	--
CÁRTER E EVAPORATIVA	GASOOL*	--	35	--	--	--
	ÁLCOOL	--	9	--	--	--
	MOTOCICLETA E SIMILARES	--	1	--	--	--
OPERAÇÕES DE TRANSFERÊNCIA DE COMBUSTÍVEL	GASOOL*	--	7	--	--	--
	ÁLCOOL	--	1	--	--	--
OPERAÇÃO DE PROCESSO INDUSTRIAL (1990)		2	3	5	39	10
RESSUSPENSÃO DE PARTÍCULAS		--	--	--	--	25
AEROSSÓIS SECUNDÁRIOS		--	--	--	--	25
T O T A L		100	100	100	100	100

* Gasool: Gasolina contendo 22% de álcool

(1) Veículos pesados.

(2) Contribuição conforme estudo de modelo receptor para partículas inaláveis. A contribuição dos veículos (40%) foi rateada entre veículos a gasolina e diesel de acordo com os dados de emissão disponíveis.

(Fonte: Resolução SMA nº 68, 05 nov. 1997)

2.1.1 CAUSAS FUNDAMENTAIS DA POLUIÇÃO VEICULAR

2.1.1.1 Projeto do Veículo

A emissão de poluentes atmosféricos por veículos equipados com motores de combustão interna tem como principal causa a queima de combustível no motor. Caso esta queima fosse completa para os combustíveis usualmente utilizados (gasolina, diesel, gás natural e álcool), os subprodutos da combustão seriam apenas dióxido de carbono (CO₂) e vapor de água. Entretanto, pelo fato da mesma não ser completa, por limitações de ordem prática, um considerável número de subprodutos são gerados, em sua maioria substâncias consideradas poluentes, que são emitidas para a atmosfera pelo

sistema de escapamento do veículo. As quantidades e as características dos poluentes emitidos serão função de uma combinação de inúmeras variáveis que são determinadas pelo projeto do veículo, de acordo com a sua aplicação e em conformidade com a legislação de controle de poluição vigente.

São variáveis determinantes na emissão de poluentes o ciclo de operação do motor (Otto - ignição por centelha ou Diesel - ignição por compressão), o tipo, a qualidade e as especificações do combustível; as características dos sistemas de alimentação de ar e combustível no motor e do sistema de ignição da mistura ar-combustível; as características operacionais do sistema propulsor (taxa de compressão do motor, geometria do pistão e da câmara de combustão, tipo de refrigeração e lubrificação, características da caixa de câmbio, etc) e a presença ou não de sistemas de controle das emissões como o catalisador. Como as variáveis ambientais (altitude, temperatura ambiente e umidade) também afetam a operação do motor e, conseqüentemente, a formação de poluentes, são também consideradas no projeto do veículo.

Os principais poluentes emitidos pelo escapamento do veículo são:

- Monóxido de carbono (CO): tem a sua formação regulada principalmente pela relação oxigênio-combustível presente na câmara de combustão e pela eficiência da queima da mistura ar-combustível;
- Hidrocarbonetos (HC): atualmente também conhecidos como combustíveis não queimados (CNQ) ou ainda como frações de compostos orgânicos (FCO); são frações do combustível que não foram queimadas ou que sofreram apenas oxidação parcial devido a inúmeras causas que podem ocorrer;
- Óxidos de nitrogênio (NO_x): tem a sua formação regulada principalmente pela temperatura no interior da câmara de combustão;

- Óxidos de enxofre (SO_x): resultam da oxidação do enxofre presente nos combustíveis fósseis por ocasião da queima do combustível;
- Material particulado (MP) ou partículas: resultam da queima das frações mais complexas de hidrocarbonetos em condições de insuficiência de oxigênio e de tempo para uma queima adequada, bem como de condensação de aerossóis e vapores e de desgaste ou deterioração de materiais;
- Aldeídos (R-CHO): resultam da oxidação parcial do combustível durante a queima; os principais aldeídos em termos de quantidade emitida são o formaldeído e o acetaldeído.

Além das emissões de escapamento, também existem as emissões de hidrocarbonetos originadas pelos gases, pelos vapores do cárter do motor e pelos vapores do sistema de alimentação de combustível e as emissões de partículas originadas pelo desgaste de pneus e freios. O controle dessas emissões de hidrocarbonetos é relativamente simples, envolvendo o estabelecimento de circuitos fechados que evitam a sua emissão para a atmosfera e os encaminham para queima no motor. Quanto às emissões de materiais particulados de pneus e freios, embora essas emissões não sejam consideradas normalmente preocupantes, o seu controle é difícil e basicamente consiste em pesquisa e uso de materiais que minimizem tal emissão e/ou que reduzam o seu impacto no meio ambiente.

2.1.1.2 Características do Combustível

É fato corrente que para se poder obter baixos níveis de emissão, não é suficiente dispor apenas de um motor de tecnologia avançada e proceder os devidos cuidados com a sua manutenção; é necessário, também, dispor de combustíveis adequados, que possibilitem o melhor resultado ambiental possível de sua utilização. Por outro lado, não basta ter ótimos combustíveis se não se pode obter o melhor

rendimento possível por falta de tecnologia moderna para a propulsão do veículo. Para que este efeito sinérgico ocorra, é fundamental que haja uma boa sintonia entre a indústria automobilística e a indústria dos combustíveis de modo que os avanços apresentados por um lado não se percam por atrasos ou faltas do outro lado.

De um modo geral, pode-se dizer que embora os combustíveis comercializados venham apresentando substanciais melhorias em suas características, é desejável e necessário que este processo seja acelerado.

No que concerne à gasolina, a redução do teor de enxofre e algumas mudanças na curva de destilação podem aproximar a gasolina nacional à gasolina reformulada produzida nos EUA e que reconhecidamente apresenta baixo potencial poluidor. No Brasil a gasolina apresenta um teor de enxofre de 0,25% em massa (IPIRANGA, 1994). Há que se tomar cuidado com a produção da chamada gasolina premium, de alta octanagem, para que a mesma não apresente componentes aromáticos e olefinicos em demasia, de modo a não se tornar fonte de hidrocarbonetos de alta reatividade fotoquímica e de toxicidade elevada. Quanto ao diesel, alterações na curva de destilação para torná-lo mais leve, aumento do número de cetanos e redução do teor de enxofre (1% em massa) podem aproximá-lo dos combustíveis europeus e norte-americanos, diminuindo a sua tendência à formação de partículas e de odores nauseantes (IPIRANGA, 1993).

2.1.1.3 Manutenção dos Veículos em Uso

A redução dos níveis de emissão e de ruído dos veículos novos é fator fundamental, mas não garante por si só a melhoria da qualidade ambiental. É necessário garantir também que os veículos em circulação sejam mantidos conforme as recomendações do fabricante para que o seu uso não deteriore sobremaneira o veículo e os sistemas de controle ambiental que porventura disponha. Para tanto, é necessário o

estabelecimento de procedimentos técnicos de inspeção dos níveis de emissão e ruído dos veículos para poder aferir o seu eventual grau de desconformidade e, então, requerer os necessários cuidados de manutenção.

2.1.2 CAUSAS NÃO TECNOLÓGICAS RELACIONADAS COM A POLUIÇÃO VEICULAR

2.1.2.1 Transporte Urbano

A maneira como as cidades contornam o desafio de atender ao crescimento da demanda por transportes, produz sérias implicações para o meio ambiente, para a eficiência econômica e sobretudo para a qualidade de vida destas áreas. Tradicionalmente, a forma encontrada para atendê-la tem sido a ampliação da infraestrutura viária, aumentando o número de ruas para acomodar a crescente frota, com uma conseqüente dispersão territorial da cidade. Contudo, há inúmeras evidências e estudos que demonstram de que esta opção é ineficiente em longo prazo, sendo rapidamente anulada pela frota crescente ou pelo aumento do número de viagens que dela decorre.

As vantagens trazidas pelo automóvel são inegáveis - a conveniência e velocidade - e seu papel nos estágios iniciais do desenvolvimento foi, e ainda são, vitais para a economia. Todavia, a despeito destas vantagens, os custos da dependência do automóvel estão se tornando cada vez mais aparentes. O grande apelo da mobilidade e liberdade que o automóvel prometia já não tem a força inicial e não há situação que melhor ilustre este paradoxo do que a de uma ambulância impossibilitada de chegar rapidamente ao seu destino devido a um intenso congestionamento.

Por meio de metodologias que a Economia Ecológica tem desenvolvido, estão sendo estimados em muitos países os custos diretos e indiretos dos transportes. Destacam-se entre os custos diretos, que podem ser estimados, os investimentos do poder público para a construção e manutenção de vias, ou da população no consumo de

combustíveis, aquisição e manutenção de veículos, etc. Dos custos indiretos, salientam-se os custos de congestionamentos, de tratamento de doenças associadas à poluição, da redução de produtividade devido à poluição do ar e sonora, da deterioração e corrosão de materiais pela poluição, das mortes por acidentes de tráfego, etc.

A insustentabilidade do transporte é um problema comum a várias cidades do mundo. Parece que os altos custos associados ao transporte urbano são inevitáveis, mas sobretudo nas cidades menores, existem oportunidades importantes para se planejar um sistema de transporte urbano mais eficiente e menos poluidor, que reflita os custos reais de cada opção. Neste sentido, a integração entre o planejamento urbano, os sistemas viário, de tráfego e de transportes, com as áreas de meio ambiente, energia e educação, é de vital importância.

2.1.2.2 Fatores Associados ao Crescimento da Frota

Várias razões têm contribuído direta ou indiretamente para o crescimento da frota de automóveis no mundo. Entre elas pode-se evidenciar questões relacionadas ao aumento da demografia, a estagnação do aumento do transporte coletivo, fatores sociais (o automóvel ainda é muito valorizado como símbolo de “status”), necessidade de alta mobilidade de modo a tornar o transporte motorizado o meio predominante de se ganhar acessibilidade e fatores políticos.

2.1.3 IMPACTO DAS TENDÊNCIAS DO TRANSPORTE URBANO

À medida que a frota vem aumentando, os impactos do transporte urbano vão se tornando mais aparentes em todo o território nacional.

A saturação de tráfego não é um “privilégio” local. Os países desenvolvidos também padecem desses problemas. No entanto, as formas de administrar este “mal urbano” são distintas. Mas há uma unanimidade: não se pode permitir a continuidade do

crescimento do trânsito no ritmo atual. Isso significa que é preciso aceitar que as atividades de transporte individual serão cada vez mais restritas e mais caras.

Mas isto não significa perda de qualidade de vida, e sim um grande ganho, sobretudo se pudermos perceber os custos sociais hoje impostos pelos transportes.

2.1.3.1 Custos Associados

Para se ter uma idéia mais concreta do aumento da frota e respectivas implicações, dados oficiais do governo dos Estados Unidos (OTA 93), indicam que os prejuízos ambientais resultantes do trânsito de veículos se situam entre US\$ 50 a US\$ 256 bilhões por ano, equivalendo a um custo relativo ao consumo de combustível de US\$ 0,10 a US\$ 0,51 o litro (Resolução SMA nº 68, 05 nov. 1997).

Segundo estudos do Ministério do Trabalho Brasileiro, cada dez minutos adicionais gastos no trajeto entre a casa e o trabalho representam uma redução de 4% na produtividade do funcionário.

Uma estimativa da Companhia do Metropolitano de São Paulo, usando o modelo de carência, estimou em cerca de 6 bilhões de dólares as deseconomias causadas pelos congestionamentos da Metrópole de São Paulo.

2.1.3.2 Congestionamentos

Os congestionamentos são talvez a forma mais explícita da falência do sistema de planejamento de transporte público. Eles impedem a grande finalidade do automóvel que é o rápido acesso a pessoas, bens e serviços. Eles também agravam o problema da poluição ambiental, na medida em que o anda-pára do congestionamento resulta em desperdício de combustível e conseqüente aumento das emissões. Dados levantados pela CETESB indicam que os congestionamentos podem aumentar a emissão de um veículo em até 50%. Cidades congestionadas impõem pedágios à produtividade, além

de exacerbar os padrões de poluição do ar e sonora (Resolução SMA nº 68, 05 nov. 1997).

Os congestionamentos tendem a ser combatidos com a expansão da capacidade viária, que raramente é uma solução adequada por vários motivos: 1) requer grandes investimentos, algumas vezes além da capacidade financeira das cidades; 2) requer terras livres ou desapropriações; 3) geralmente a ampliação da capacidade viária tende a ser rapidamente absorvida pelo crescimento da frota e pelo aumento do número de viagens, ocasionado pelos ganhos de tempo inicialmente gerados por essa mesma ampliação.

Segundo matéria publicada no Estado de São Paulo em 30/12/96, a despeito de grandes investimentos da última gestão municipal em obras viárias, o trânsito da cidade piorou. Em 1992, a velocidade média da frota em vias com semáforos era de 30 km/h. Em 1996, caiu para 25 km/h, velocidade dos bondes que circulavam no Estado há mais de 30 anos atrás e que foram desativados, em parte, pela sua lentidão.

2.1.3.3 Consumo de Energia e Poluição do Ar

O transporte requer grande quantidade de energia. Globalmente, 20% de toda a energia produzida é utilizada para esse fim. Destes, entre 60 e 70% servem para movimentar pessoas e o restante para cargas. Nos países da “Organization for Economic Cooperation and Development” (OECD), o transporte consumiu mais de 30% da energia utilizada nos últimos anos (Resolução SMA nº 68, 05 nov. 1997).

A mesma taxa se observa no Brasil, onde o setor dos transportes respondeu por 21% da energia consumida no país em 1994.

O transporte é fortemente dominado pelo uso de petróleo. Cerca da metade do petróleo consumido no mundo destina-se ao setor de transportes. Tomando por base o ano de 1993, a participação percentual dos derivados de petróleo no consumo final de

energia dos EUA era de 49%, da França de 55% , de Israel 73%, do México 63% e do Brasil 47%.

Estima-se que este consumo cresça tanto em países desenvolvidos como nos em desenvolvimento, como, aliás, tem crescido, num ritmo anual muito superior aos demais setores. E dentro do setor o destaque vai para o transporte rodoviário.

2.1.4 OS POLUENTES ATMOSFÉRICOS E SEUS EFEITOS NA SAÚDE

Considera-se poluente qualquer substância presente no ar e que pela sua concentração possa torná-lo impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde, inconveniente ao bem estar público, danoso aos materiais, à fauna e à flora ou prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade.

Os principais poluentes atmosféricos de origem veicular e seus efeitos na saúde são descritos a seguir (CHIRON, 1987):

2.1.4.1 Monóxido de Carbono

É encontrado principalmente nas cidades devido ao grande consumo de combustíveis, tanto pela indústria como pelos veículos. No entanto, são os veículos os maiores causadores deste tipo de poluição pois além de emitirem mais do que as indústrias, eles lançam este gás na altura do sistema respiratório. Por isso, a poluição por monóxido de carbono é encontrada sempre em altos níveis nas áreas de intensa circulação de veículos dos grandes centros urbanos. Constitui-se em um dos mais perigosos tóxicos respiratórios para o homem e animais. O maior perigo deste gás reside no fato dele não possuir cheiro, não ter cor e não causar irritação, ou seja, ele não é percebido pelos nossos sentidos.

Em face da sua grande afinidade química pela hemoglobina do sangue, ele tende a combinar-se rapidamente com esta, ocupando o lugar que era destinado ao transporte do oxigênio, podendo causar a morte por asfixia. A presença permanente até mesmo de

baixas concentrações de monóxido de carbono no ar pode ser causa de afecções de caráter crônico e pode ser particularmente nociva a pessoas anêmicas e com deficiências respiratórias ou circulatórias, produzindo efeitos nos sistemas nervoso central, cardiovascular, pulmonar e outros.

A exposição ao CO também pode afetar fetos diretamente pelo déficit de oxigênio, em função da elevação da carboxihemoglobina no sangue fetal, podendo implicar em peso reduzido no nascimento e desenvolvimento pós-natal retardado.

2.1.4.2 Hidrocarbonetos

São gases e vapores com odor característico, irritantes dos olhos, nariz, pele e trato respiratório superior, resultantes da queima incompleta e evaporação de combustíveis e outros produtos voláteis. Podem vir a causar dano celular, sendo que diversos hidrocarbonetos são considerados carcinogênicos e mutagênicos. Participam ainda na formação dos oxidantes fotoquímicos na atmosfera, juntamente com os óxidos de nitrogênio (NO_x).

2.1.4.3 Óxidos de Nitrogênio

Não está ainda perfeitamente demonstrado que o monóxido de nitrogênio (NO) constitua perigo à saúde nas concentrações em que se encontra no ar das cidades. Entretanto, em dias de intensa radiação, o NO é oxidado a dióxido de nitrogênio (NO_2), que é altamente tóxico ao homem, aumentando a susceptibilidade às infecções respiratórias e aos demais problemas respiratórios em geral. Além de irritante das mucosas, provocando uma espécie de enfisema pulmonar, ele pode ser transformado nos pulmões em nitrosaminas, algumas das quais são conhecidas como potencialmente carcinogênicas.

2.1.4.4 Oxidantes Fotoquímicos

Os hidrocarbonetos e óxidos de nitrogênio reagem na atmosfera, principalmente quando ativados pela luz solar, formando um conjunto de gases agressivos chamados de oxidantes fotoquímicos, sendo dentre eles o mais importante o ozônio, que é utilizado como indicador da presença de oxidantes fotoquímicos na atmosfera. Embora tenha origem natural nas camadas superiores da atmosfera, onde exerce importante função ecológica absorvendo as radiações ultravioletas do sol e reduzindo assim a sua quantidade na superfície da Terra, pode por outro lado, nas camadas inferiores da atmosfera, exercer ação nociva sobre vegetais, animais, materiais e ao homem, mesmo em concentrações relativamente baixas. Não sendo emitido por qualquer fonte, mas formados na atmosfera, eles são chamados de poluentes secundários e sendo um produto de reações químicas de substâncias emitidas nos centros urbanos, os oxidantes também se formam longe desses centros, ou seja, nas periferias das cidades, locais onde em geral estão concentrados os centros de produção agrícola. Como são agressivos às plantas, agindo como inibidores da fotossíntese e produzindo lesões características nas folhas, o controle dos oxidantes fotoquímicos adquire fortes conotações sócio-econômicas.

Estes poluentes formam o chamado “smog” fotoquímico, ou névoa fotoquímica, que possui este nome porque causa na atmosfera uma diminuição da visibilidade. Provocam danos na estrutura pulmonar, reduzindo sua capacidade e, diminuindo a resistência às infecções deste órgão, causam ainda o agravamento das doenças respiratórias, aumentando a incidência de tosse, asma, irritações no trato respiratório superior e nos olhos. Seus efeitos mais danosos parecem estar mais relacionados com a exposição cumulativa do que com picos diários.

2.1.4.5 Óxidos de Enxofre

A inalação do dióxido de enxofre (SO_2), mesmo em concentrações muito baixas, provoca espasmos passageiros dos músculos lisos dos bronquíolos pulmonares. Em concentrações progressivamente maiores, causa o aumento da secreção mucosa nas vias respiratórias superiores, inflamações graves da mucosa e redução do movimento ciliar no trato respiratório, responsável pela remoção do muco e partículas estranhas. Pode aumentar a incidência de rinite, faringite e bronquite.

Em certas condições, o SO_2 pode transformar-se em trióxido de enxofre (SO_3) e, com a umidade atmosférica, transforma-se em ácido sulfúrico, sendo assim um dos componentes da chuva ácida.

2.1.4.6 Material Particulado

Sob a denominação geral de material particulado (MP) se encontra uma grande classe de poluentes constituída de poeiras, fumaças e todo o tipo de material sólido e líquido que, devido ao seu pequeno tamanho, mantém-se suspenso na atmosfera. As fontes emissoras desses poluentes são as mais variadas, indo das incômodas “fuligens” emitidas pelos veículos até às fumaças expelidas pelas chaminés industriais, passando pela própria poeira depositada nas ruas e que é levantada pelo vento e pelo movimento dos veículos.

Até 1989, a legislação brasileira preocupava-se apenas com as “Partículas Totais em Suspensão”, ou seja, com todos os tipos e tamanhos de partículas que se mantêm suspensas no ar, a grosso modo, partículas menores que 100 micra. No entanto, pesquisas recentes mostram que aquelas mais finas, em geral as menores que 10 micra, são as que penetram mais profundamente no aparelho respiratório e são as que apresentam efetivamente mais riscos à saúde. Dessa forma, a legislação brasileira passou também a se preocupar com as “Partículas Inaláveis” a partir de 1990

(Resolução SMA nº 68, 05 nov. 1997). Partículas minúsculas como as emitidas pelos veículos, principalmente os movidos a diesel, podem ser menores do que a espessura de um fio de cabelo. Sendo assim, não são retidas pelas defesas do organismo, tais como: pêlos do nariz, mucosas, etc. e causam irritação nos olhos e garganta, reduzindo a resistência às infecções e ainda provocando doenças crônicas. O mais grave é que essas partículas finas como as da fumaça de cigarro, quando respiradas, atingem as partes mais profundas dos pulmões, transportando para o interior do sistema respiratório, substâncias tóxicas e cancerígenas. As partículas causam ainda danos à estrutura e fachada de edifícios, danos à vegetação e são também responsáveis pela redução da visibilidade.

A Tabela 2.2, a seguir, mostra um resumo dos principais poluentes, suas principais fontes de emissão e seus efeitos na saúde e qualidade do ar.

Tabela 2.2 - Principais poluentes, fontes e efeitos à saúde e qualidade do ar

POLUENTES	PRINCIPAIS FONTES	EFEITOS NA SAÚDE
CO	Veículos	Liga-se à hemoglobina, substância do sangue que leva o oxigênio às células, formando a carboxihemoglobina e diminui a oxigenação do sangue Causa tonturas e vertigens Causa alterações no sistema nervoso central Pode ser fatal em doses altas, em ambiente fechado Doentes cardíacos, portadores de angina crônica, são considerados o grupo mais suscetível aos efeitos da exposição ao CO
SO ₂	Indústrias e veículos a diesel	Provoca coriza, catarro e danos irreversíveis aos pulmões Em doses altas pode ser fatal Também afeta plantas e espécies mais sensíveis e contribui para a destruição do patrimônio histórico, acidificação do solo e corpos d'água
O ₃	Ação da luz solar sobre os hidrocarbonetos e óxidos de nitrogênio, resultantes do processo de queima de combustíveis, principalmente por veículos	Causa envelhecimento precoce Diminui a resistência às infecções Provoca irritação nos olhos, nariz e garganta e desconforto respiratório
MP	Veículos movidos a diesel, indústrias, desgastes dos pneus e freios de veículos em geral. Ressuspensão de poeiras assentadas	Agravam quadros alérgicos, de asma e bronquite; são carcinogênicos As poeiras mais grossas ficam retidas no nariz e na garganta, causando irritação e facilitando a propagação de infecções gripais As poeiras mais finas (partículas inaláveis) chegam aos pulmões agravando casos de doenças respiratórias ou do coração.
HC	Queima incompleta e evaporação dos combustíveis (álcool, gasolina e diesel) e outros produtos voláteis	Responsáveis pelo aumento da incidência de câncer no pulmão Provocam irritação nos olhos, nariz, pele e aparelho respiratório
Aldeídos	Veículos	Irritação dos olhos, nariz e garganta Os aldeídos emitidos por veículos a diesel e gasolina podem provocar o câncer
NO _x	Processo de combustão em geral Veículos	Pode provocar desconforto respiratório, diminuição da resistência a infecções e alterações celulares

2.2 CATALISADORES AUTOMOTIVOS

2.2.1 HISTÓRICO

O desenvolvimento a nível mundial de reatores catalíticos para limpeza dos gases de exaustão de motores de automóveis tem sido estimulado enormemente pela Legislação da Califórnia - EUA. As leis de 1959 e 1960 sobre padrões de emissão de motores veiculares foram promulgadas e apenas tornar-se-iam operantes quando, ao menos dois diferentes projetos fossem desenvolvidos para poder mensurar esses padrões. Isto proporcionou um grande estímulo as pesquisas. No entanto, em meados dos anos 60, a indústria automobilística anunciava que modificações no motor foram bem sucedidas e os padrões de emissão poderiam ser atingidos sem o uso de catalisadores, fato este que veio a atrasar as pesquisas no desenvolvimento de conversores catalíticos. Ao final dos anos 60, padrões mais severos foram anunciados e as pesquisas catalíticas aumentaram consideravelmente. O "Clean Air Act" de 1970 fixou padrões que foram além da tecnologia existente e ficou claro que o uso de conversores catalítico seria essencial.

O objetivo inicial era reduzir a emissão de CO e hidrocarbonetos. A mistura no motor era rica em combustível e sob estas condições as concentrações de CO e hidrocarbonetos são relativamente altas, ao passo que a concentração de NO_x é baixa. Os gases de exaustão eram oxidados em um conversor ao qual era fornecido ar. Um pouco mais tarde os padrões de NO_x foram severamente diminuídos e então a quantidade de NO teve de ser reduzida. Assim, ambas reações de oxidação e de redução foram requeridas. No início, assim chamado, um sistema de leito duplo que separava catalisadores de redução e oxidação foi imaginado. O motor deveria operar sob condições ricas de combustível no primeiro leito onde a reação de redução ocorreria.

Posteriormente haveria a injeção de ar no segundo leito para ocorrer a oxidação de CO e hidrocarbonetos. Os primeiros catalisadores empregados na indústria automobilística foram os catalisadores de oxidação, também chamados catalisadores de duas vias, pois proporcionavam a oxidação do monóxido de carbono e dos hidrocarbonetos.

No final dos anos 70 foi descoberto que combinações de certos metais preciosos, mais notadamente Pt e Rh, poderiam simultaneamente oxidar CO e HC e reduzir NO_x desde que a razão ar/combustível fosse mantida próxima da estequiométrica (FARRAUTO & HECK, 1999) surgindo então uma nova geração de catalisadores, chamados de catalisadores de três vias. Um exemplo típico da influência da proporção ar-combustível (lambda) na geração de CO, NO e hidrocarbonetos é mostrado na Figura 2.2.

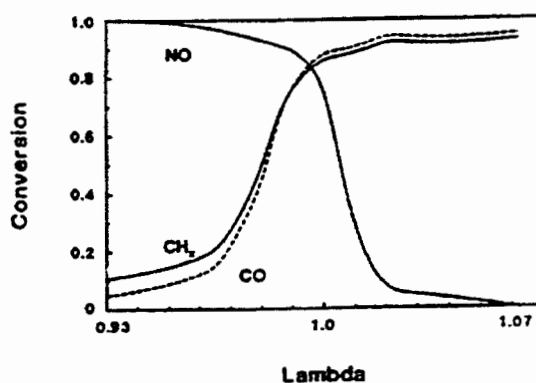


Figura 2.2 - A concentração de CO, NO e CH_x emitido por um motor a gasolina como função da proporção ar-combustível (λ)

(Fonte: MOULIJN et al, 1993)

Para $\lambda < 1$ a atividade de redução de NO é grande, mas não para oxidação de CO e hidrocarbonetos e para $\lambda > 1$ ocorre o inverso. Um sistema especial de controle teve de ser desenvolvido para garantir a composição dos gases de exaustão desejados.

Os automóveis contribuem significativamente para a poluição atmosférica, especialmente em áreas urbanas. Concentrações típicas em gases de exaustão para um motor a gasolina são mostrados na Figura 2.3.

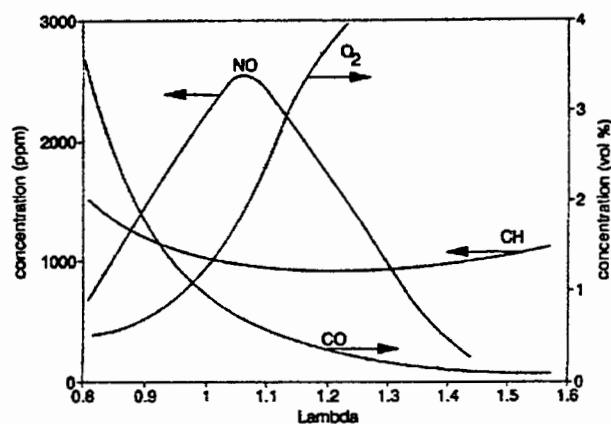


Figura 2.3 – Concentrações típicas em gases de exaustão para um motor a gasolina
(Fonte: MOULIJN et al, 1993)

Para valores baixos de lambda ($\lambda < 1$), a quantidade de ar é subestequiométrica e são produzidas grandes quantidades de CO e hidrocarbonetos. Para altos valores de lambda ($\lambda > 1$), a combustão é mais completa e muito menos hidrocarbonetos não queimados e CO são emitidos. No entanto, a temperatura no cilindro aumenta e, como consequência, mais NO_x é emitido. Enquanto os valores de lambda mantêm-se altos, devido ao grande excesso de ar, a temperatura diminui e menos NO_x é formado. Uma operação sob um grande excesso de ar é conhecida como queima pobre, sendo muito atrativa com respeito à quantidade de CO e NO formados. No entanto, a condição de queima pobre tem suas desvantagens: aumento da emissão de hidrocarbonetos não queimados e problemas na ignição, que pode ser resolvido aplicando uma alta taxa de compressão. Recentemente fez-se uma experiência para desenvolver e fabricar motores que trabalhem com altos valores de lambda. Se motores com queima pobre puderem ser usados somente a oxidação de hidrocarbonetos será necessária nos conversores catalíticos.

Os catalisadores tem sido notadamente eficientes na redução de emissões. A Tabela 2.3 mostra valores típicos de emissão para motores tipo Otto (gasolina) com e sem catalisadores de três vias e também dados para motores a diesel. Claramente nota-

se que os catalisadores resolvem o problema da poluição atmosférica. Os dados ilustram a boa performance de motores a diesel onde até o momento as emissões de NO_x e CO estão respeitadas, porém, a emissão de particulados é muito maior comparada com os motores a ciclo Otto.

Tabela 2.3 – Emissões típicas para motores a gasolina (com e sem a presença de catalisadores) e motores a diesel

Motor	Particulados (mg/mi)	Hidrocarbonetos (mg/mi)	NO_x (mg/mi)	CO (mg/mi)
Ciclo Otto sem catalisador	15-30	2,2-3,8	2,6-8,0	13-33
Ciclo Otto com catalisador TWC	5-10	0,1-0,3	0,2-0,6	1-4
Diesel	200-650	0,1-0,8	1,0-2,0	1-3

mi = milha, medido em 18 motores em ciclos padrões de direção (FTP); dados da Volkswagen, 1988.
(Fonte: MOULIJN et al, 1993)

Como os motores a diesel são considerados mais eficientes que os a gasolina, intensivas pesquisas estão se desenvolvendo para eliminar os problemas ambientais dos motores a diesel. Tanto medidas primárias (modificações no motor) como secundárias (redução catalítica de NO_x e combustão de fuligem) são adotadas. Emissões de motores a diesel são também especificamente associadas à presença de SO₂. Estas emissões são baixas nos motores a gasolina pois a gasolina passa por um processo de dessulfuração, enquanto que para o diesel isto ainda não ocorre. Atualmente um dos mais importantes problemas ambientais é a diminuição dos óxidos de nitrogênio, NO_x, que são produzidos durante os processos de combustão a altas temperaturas.

O desenvolvimento de um catalisador apropriado para remover NO_x de gases de exaustão numa atmosfera oxidante tem sido um desafio para a catálise ambiental. Catalisadores zeolíticos modificados com cobre tem sido apontados como catalisadores em potencial para redução catalítica seletiva de NO_x usando pequenas quantidades de hidrocarbonetos na presença de oxigênio em excesso (TORRE-ABREU et al, 1997).

Catalisadores contendo cobre estão sendo correntemente muito estudados em relação a transformação de óxidos de nitrogênio (CENTI, 1995 *apud* ANDERSON *et al*, 1997). Os catalisadores de metais nobres não reduzem seletivamente o NO_x em condições de excesso de oxigênio, no entanto catalisadores alternativos são requeridos para condições de queima pobre e diesel.

A redução catalítica seletiva (SCR) de óxidos de nitrogênio por hidrocarbonetos tem chamado muita atenção pois têm a habilidade potencial de remover NO_x de diesel e outros sistemas ricos em oxigênio em sistemas de exaustão. A maioria dos catalisadores de NO_x relatados são metais contendo zeólitas como Cu-ZSM-5. No entanto, do ponto de vista prático, eles tem sido descartados devido à instabilidade em condições térmicas e hidrotérmicas, catalisadores suportados em zeólitas são improváveis de serem adequados para o uso como catalisadores automotivos (SHIMIZU *et al*, 1998).

O grupo Toyota (MISONO & INUI, 1999) recentemente teve sucesso em desenvolver um sistema catalítico alternativo para redução de NO em motores automotivos de queima pobre (incluindo tipos a injeção direta). Estes motores exibem alta eficiência de combustível. Conversores catalíticos para motores a diesel ainda estão em fase de desenvolvimento.

Os primeiros catalisadores de oxidação apareceram em 1975 nos EUA e Japão (PETROBRAS, 1992). A partir de 1978 surgem as primeiras aplicações da tecnologia de catalisadores de três vias em automóveis (FARRAUTO & HECK, 1999). Primeiramente os metais preciosos utilizados para um conversor catalítico foram a Pt e o Rh, sendo o Rh essencialmente responsável pela redução de NO_x e o precedente da oxidação de CO e HC (TAYLOR, 1993 *apud* FARRAUTO & HECK, 1999). A oscilação natural da razão ar/combustível nos sistemas de exaustão significa que o catalisador irá operar alternativamente em condições levemente ricas ou levemente

pobres. Quando o catalisador opera em condições ricas há uma necessidade de fornecer uma pequena quantidade de O₂ para consumir o CO e HC não reagidos. Isto foi possível pelo desenvolvimento de componentes armazenadores de oxigênio que liberam ou absorvem O₂ durante perturbações de ar no combustível. O óxido de cério (CeO₂) foi identificado como tendo esta propriedade e é o armazenador de oxigênio mais frequentemente utilizado nos catalisadores modernos (HARRISON *et al*, 1988; FISHER *et al*, 1993 *apud* FARRAUTO & HECK, 1999). O óxido de cério também estabiliza a Pt contra sinterização (DIDWELL *et al*, 1991 *apud* FARRAUTO & HECK, 1999).

FERNANDEZ-GARCIA *et al* (1997) estudaram a influência do óxido de cério sobre a dispersão e sobre o comportamento da redução/oxidação de catalisadores a base de cobre suportado em alumina. Observaram que a presença de CeO₂ estabiliza o cobre no estado Cu⁺. A interação Cu-Ce, desenvolvida após o tratamento térmico de calcinação, mostra uma significativa estabilidade contra a sinterização da fase metálica do cobre, que poderia ser formada durante a redução com hidrogênio.

2.2.2 COMPOSIÇÃO E CONSTRUÇÃO DOS CATALISADORES

Os catalisadores de três vias em conversores para motores a ciclo Otto são principalmente compostos por aproximadamente 0,1 - 0,15% de metais preciosos numa proporção de 5/1 de Pt/Rh, suportados em alumina geralmente estabilizada com lantânio. Promotores, como CeO₂, também se encontram presentes. A alumina é geralmente empregada como uma camada de recobrimento (“washcoat”) que é, então, depositada num bloco alveolar monolítico tipo favo de abelha (colméia cerâmica) constituída por cordierita (2MgO, 2Al₂O₃, 5SiO₂). Este sistema tem uma densidade de 400 células por polegada quadrada, com espessura de parede de 0,006 polegadas. Geralmente a carga do “washcoat” é de aproximadamente 1,5 - 2,0 g/in³ ou 10 - 15%

do peso final do catalisador. Na Figura 2.4 pode-se observar um esquema básico de um conversor catalítico.

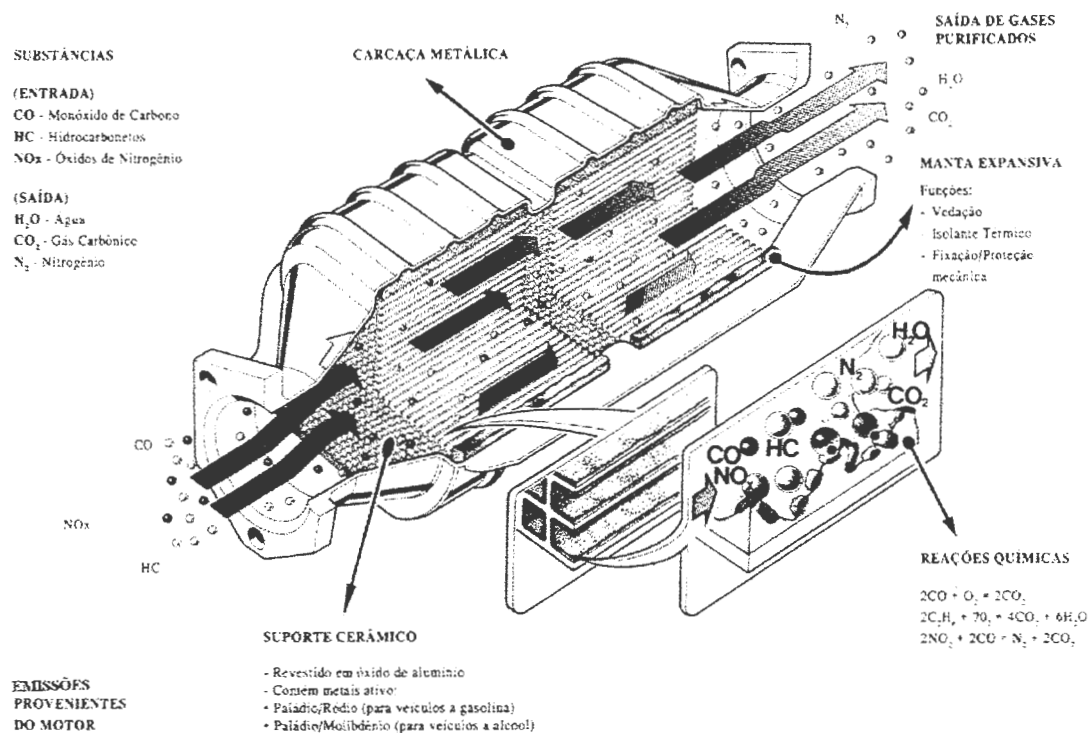


Figura 2.4 – Esquema básico conversor catalítico

Pelo aspecto externo os conversores catalíticos se assemelham aos silenciadores existentes nos sistemas de escapamento clássico dos veículos. O catalisador é soldado no sistema de escapamento, à menor distância possível do motor, conforme se vê na Figura 2.5, aproveitando a temperatura dos gases e obtendo, assim, maior eficiência de conversão.

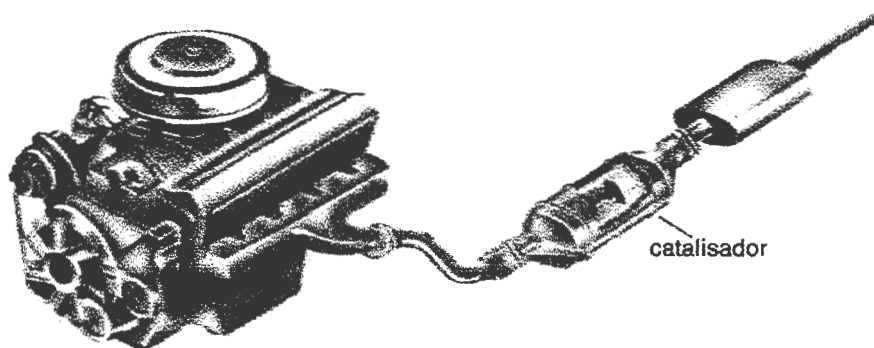


Figura 2.5 – Localização do catalisador no automóvel

O tamanho e a forma da configuração final dos catalisadores varia de acordo com cada companhia automotiva, mas tipicamente tem 5 - 6 polegadas de diâmetro e 3 polegadas de comprimento (FARRAUTO & HECK, 1999).

ISUPOVA et al (1999) têm pesquisado catalisadores sob a forma de monolitos, de baixo custo e ativos para oxidação de metano. Os procedimentos de preparação incluem a ativação mecano-química da misturas de óxidos de terras raras La-Ce e óxidos de metais de transição, seguidos por amassamento com ligante, extrusão de pastas plásticas, secagem e calcinação. Na faixa de temperatura da mistura de ignição metano + ar ($\sim 500^{\circ}\text{C}$), o desempenho do catalisador monolítico é principalmente determinado pela área específica superficial, controlada pela composição do ligante e pelos procedimentos de preparação.

Algumas formas típicas podem ser vistas na Figura 2.6, sendo usualmente cilíndricas.



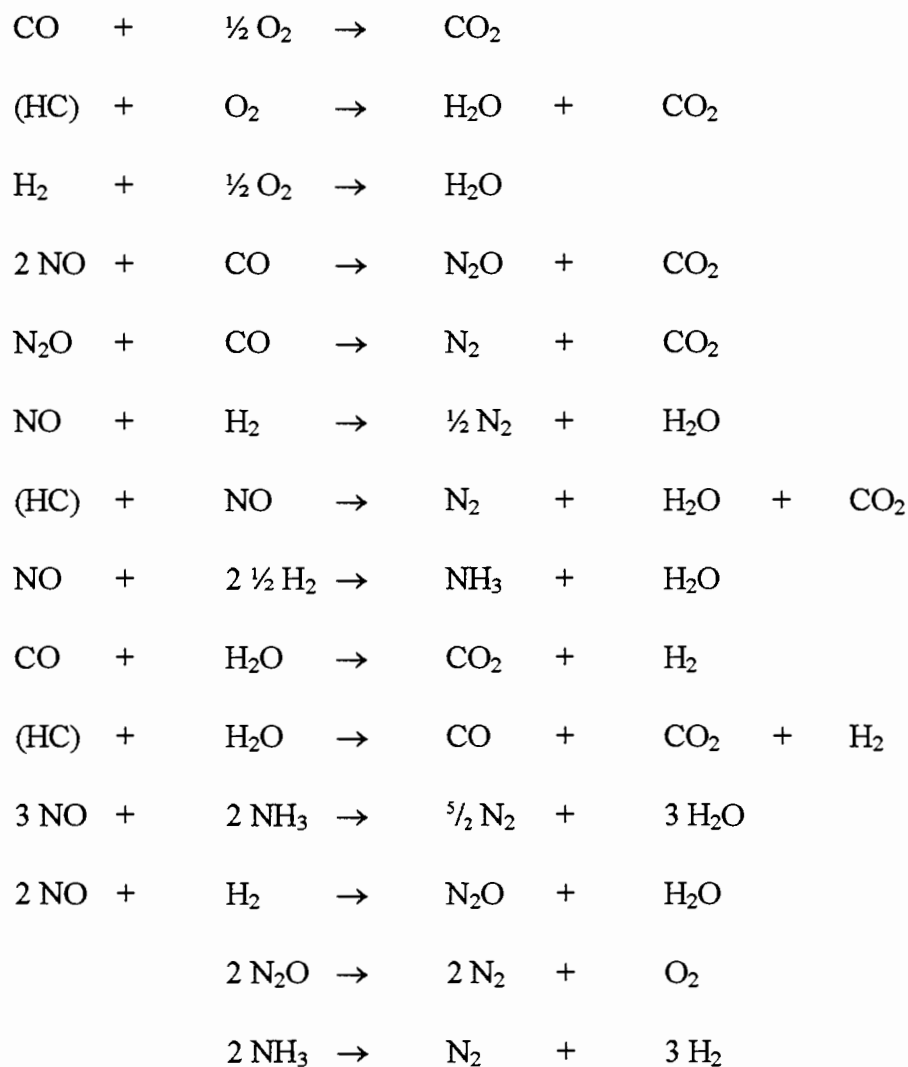
Figura 2.6 – Estruturas típicas de catalisadores automotivos

Dentro da família de metais preciosos o Pd é, geralmente, menos dispendioso que a Pt, tendo ainda uma melhor performance devido a sua grande eficácia a baixas temperaturas e melhor resistência a sinterização. No entanto, é menos resistente a desativação por venenos como chumbo e enxofre (PETROBRAS, 1992). Recentemente, nos círculos acadêmicos e nas indústrias, um renovado interesse tem se observado no desenvolvimento de catalisadores sem o uso de metais nobres, principalmente catalisadores a base de cobre, principalmente pelo seu custo.

ARTIZZU et al (1999), estudaram a combustão catalítica de metano usando como catalisador óxido de cobre (5% p/p) suportado sobre aluminato de magnésio. Observaram que a 530 °C em uma velocidade espacial de 15.000 a 25.000 h⁻¹ o catalisador apresenta boa atividade catalítica. Realizaram testes em monolitos de cordierita em uma velocidade espacial elevada 300.000 h⁻¹ (condição aproximada da descarga do gás de turbina) e também apresentaram boa atividade catalítica.

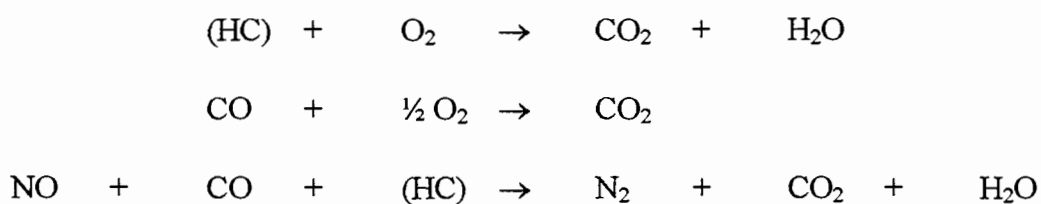
2.2.3 FUNCIONAMENTO E EFICIÊNCIA DOS CATALISADORES

Conforme ORTIZ *et al* (1991) as reações que podem ocorrer em um catalisador de três vias são:



O mecanismo que vai determinar a formação de um produto ou outro depende, da composição do catalisador, estado que se encontra, velocidade espacial, composição dos gases de saída do motor e da temperatura.

Sendo que, de acordo com CATALUÑA (1995), as três principais reações de interesse que ocorrem são:



A seletividade de um catalisador de três vias se refere à tendência de se promover a oxidação de CO e HC's com redução simultânea de NO_x, sem a geração de

compostos indesejáveis como NH_3 , N_2O e H_2 . A atividade se refere ao efeito de promover rapidamente as reações, de acordo com o conceito de seletividade.

As reações catalíticas se iniciam desde que a temperatura mínima dos gases no interior do conversor catalítico seja de aproximadamente 200 – 250 °C. Essas condições ocorrem muito rapidamente após a partida do motor (30 segundos a 1 minuto). A taxa de conversão é elevada, cerca de 90%, podendo chegar a 99% (PETROBRAS, 1992).

2.2.4 ENVELHECIMENTO E ENVENENAMENTO

Com a introdução de conversores catalíticos a composição da gasolina teve um tremendo impacto. Os catalisadores usados ficam envenenados por pequenas quantidades de impurezas, em particular, os compostos de chumbo presentes em gasolinas com alta octanagem são prejudiciais. O chumbo pode vir a ter contato com o catalisador, seja em estado de vapor a alta temperatura, seja sob a forma de partículas sólidas em temperaturas mais baixas. No primeiro caso ele se distribui de forma bastante homogênea sobre toda a superfície interna do catalisador e inibe a ação catalítica. Sob baixas temperaturas observa-se, ao contrário, uma acumulação de depósitos ocasionando entupimento dos poros, que acabam por provocar dificuldades de ordem cinéticas e difusionais. O enxofre e o fósforo oriundos do combustível e lubrificante agravam esse fenômeno, reforçando a fixação de chumbo sob a forma de compostos termicamente estáveis.

Para veículos com catalisadores ficou decidido que não se toleraria chumbo no combustível; somente vestígios. Desta forma, o teor admitido nos EUA é de no máximo 0,013 gramas de chumbo por litro. Na Europa, após um período transitório durante o qual admitiu-se 0,020 gramas de chumbo por litro, adotou-se igualmente este limite. Isto permitiu eliminar progressivamente os traços de chumbo nos sistemas de transporte, estocagem e distribuição (PETROBRAS, 1992). Existe a possibilidade de introdução

acidental ou voluntária de combustível com chumbo em um veículo munido de conversor catalítico. As estatísticas revelam que nos EUA esta situação é bastante freqüente apesar da colocação de dispositivos de enchimento específicos para cada combustível. Tal situação leva a uma desativação muito forte, mas reversível se os abastecimentos subsequentes forem de combustível isento de chumbo.

Entre os venenos, além do chumbo, são importantes o fósforo e o enxofre. O fósforo provém essencialmente de aditivos anticorrosivos do lubrificante. A introdução eventual de fósforo no combustível é limitada pela legislação americana em 0,005 gramas por galão (0,0013 g/l). Também a presença de enxofre pode causar desativação já que este é adsorvido irreversivelmente sobre os metais ativos do catalisador (SCHMAL & SILVA, 1998).

Uma deficiência comum associada com os sistemas de catalisadores suportados é a degradação térmica do suporte do catalisador por exposição prolongada a altas temperaturas dos gases de escape do motor. As temperaturas de escape podem alcançar 1000 °C (WAN *et al*, 1985), que fazem com que o material do suporte sofra uma transição de fase com contração de volume, ocasionando diminuição da superfície específica exposta do catalisador com correspondente diminuição da atividade catalítica.

De acordo com as exigências do Programa de Controle de Poluição do Ar por Veículos Automotores (Proconve), todos os componentes envolvidos no controle de emissões, inclusive o catalisador, devem apresentar uma durabilidade mínima de 80.000 km ou cinco anos de uso, aquele que ocorrer primeiro. A experiência observada em outros países indica que a vida útil do catalisador chega a se estender por mais de 100.000 km. O correto funcionamento e durabilidade do catalisador dependem diretamente de uma adequada manutenção dos sistemas que influem no processo de

formação e descarga dos gases de exaustão, bem como a regulação do motor, incluindo sistemas de velas, cabos de vela e carburador ou sistemas de injeção de combustível.

2.2.5 LEGISLAÇÃO NO BRASIL

O Proconve foi criado pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente, com a finalidade de regulamentar os níveis de emissão de poluentes por veículos automotores. A partir de 1992 todo veículo novo passou a atender os padrões estabelecidos pelo Proconve, que de acordo com a Tabela 2.4 foi dividido em três etapas, para automóveis particulares e comerciais leves movidos a álcool ou gasolina.

Tabela 2.4 – Regulamentação de emissões no Brasil

1988	1992	1997
Marcha lenta: 3% CO CO: 24 g/km HC: 2,1 g/km NOx: 2,0 g/km	Marcha lenta: 2,5% CO CO: 12 g/km HC: 1,2 g/km NOx: 1,4 g/km Aldeídos: 0,15 g/km Evaporativa: 6 g/teste	Marcha lenta: 0,5% CO CO: 2,0 g/km HC: 0,3 g/km NOx: 0,6 g/km Aldeídos: 0,03 g/km Evaporativa: 6 g/teste
FASE I	FASE II	FASE III
Padrões iniciais, exigindo somente modificações na engenharia de alguns veículos.	Padrões intermediários que podem ser atendidos por opção da montadora, através da utilização de catalisadores automotivos ou injeção eletrônica “single point”.	Padrões equivalentes aos existentes nos Estados Unidos, atendidos com catalisadores de três vias e injeção eletrônica “multi point” juntos.

(Fonte: Resolução CONAMA nº 18, 6 de maio de 1986)

2.3 MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

Os métodos de preparação de catalisadores são muito variados, dependendo muito do tipo de catalisador desejado. Um dos problemas na preparação de catalisadores é que, geralmente, estes são sólidos altamente dispersos, pois deve apresentar alta

superfície exposta necessária para sua ação catalítica. Na maioria dos casos isto significa preparar um sólido termodinamicamente instável, ou metaestável, devido ao excesso de energia superficial (CARDOSO, 1987).

Grande parte das etapas de preparação de catalisadores envolve um sólido, que não é propriamente o catalisador, mas sim um precursor do catalisador. O catalisador é obtido geralmente na última etapa do processo. Um processo global na obtenção de catalisadores pode ser esquematizado conforme a Figura 2.7.

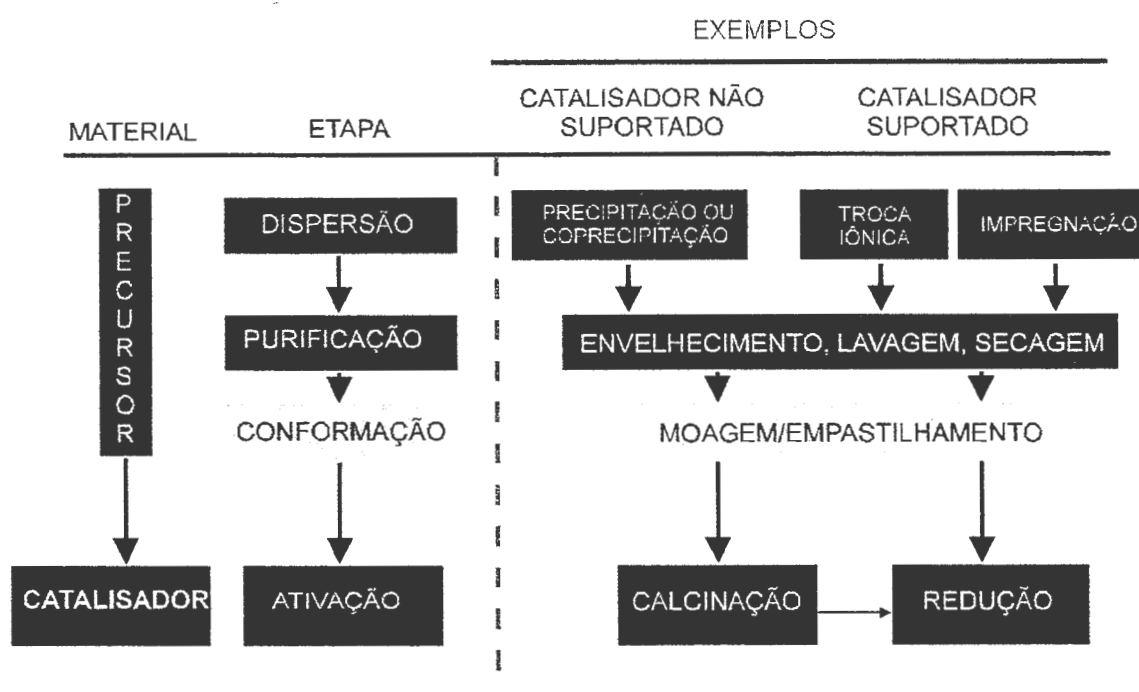


Figura 2.7 – Esquema geral da preparação de catalisadores sólidos
(Fonte: CARDOSO, 1987)

De acordo com o modo de preparação podemos dividir os catalisadores em catalisadores suportados e não suportados. Um dos parâmetros importantes na preparação de catalisadores suportados é a escolha do suporte, que deve apresentar algumas características tais como: possuir uma adequada área superficial específica, permitir fácil acesso aos sítios de fixação, resistir as condições reacionais e permanecer inerte perante a mistura reacional, apesar de que, em certos casos, possa atuar como co-catalisador.

De uma maneira geral, pode-se classificar os suportes em orgânicos e inorgânicos. Os suportes orgânicos mais utilizados são polímeros do tipo poliestireno, poliamidas e celulose e os inorgânicos são a sílica, alumina, zeólitas e argilas.

2.3.1 TIPOS DE SUPORTE EMPREGADOS

2.3.1.1 Alumina

A forma mais estável do óxido de alumínio é a α -alumina, chamada também de *corundum*, que é um material duro e refratário. No entanto, os sais de alumínio quando calcinados, ao invés de transformarem-se diretamente em seus óxidos de forma estrutural hexagonal estável (α - alumina), se decompõem em uma ou mais formas de transição, de acordo com o tipo de precursor e as condições de tratamento térmico. Estas aluminas de transição são fases metaestáveis. A alumina de transição derivada do trihidrato de alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$) e do monohidrato de alumínio (AlOOH) tem sido inteiramente estudada pois é amplamente utilizada em catalisadores (HALLORAN, 1995).

A γ -alumina possui a estrutura de um espinélio deficiente com camadas de íons O^{2-} em um arranjo de empacotamento cúbico fechado e camadas de íons Al^{3+} , alguns tendo coordenação tetraédrica e outros octaédrica na rede de oxigênio. É uma forma cristalina metaestável com alta área superficial. Sua superfície possui sítios ácidos e básicos e quando exposta à mistura atmosférica, fica recoberta com moléculas de água adsorvidas e conforme a temperatura de aquecimento, tem-se diferentes sítios ácidos e básicos (SILVA, 1996).

A área específica obtida para as formas das aluminas γ e η é de 150 a 250 m^2/g , enquanto para α -alumina é inferior a 20 m^2/g (SANTOS, 1998). Para ambas as fases, a distribuição média dos poros fica entre 1 e 10 nm e o volume de poros entre 0,4 e 0,7

cm³/g. WILSON (1980) *apud* HALLORAN (1995) tem estudado o mecanismo de desidratação da boemita em detalhes, mostrando que a reação ocorre por contradifusão de prótons e íons de alumínio ao longo da direção das cadeias de ligação de hidrogênio na estrutura de AlOOH. Microporos são criados para acomodar mudanças de volume. O resultado é uma conformação de poros de γ -alumina que é coerente com a estrutura da boemita, com lâminas de poros regularmente espaçados no plano da γ -alumina. Estes poros são extremamente pequenos. Foi observado que o tamanho dos poros são de 0,8 nm, espaçados de 3,5 – 4,0 nm. Em aquecimento lento de boemita, os poros formados são uniformemente distanciados numa estrutura lamelar ordenada. Microvazios similares são formados pela desidratação de outras camadas de hidróxidos. A formação de vazios faz parte do processo de desidratação.

A Figura 2.8 ilustra a seqüência de decomposição de Al(OH)₃ nas formas de gibbsite e baierita, como também a seqüência para AlOOH na forma de boemita e diaspora. O diagrama mostra a faixa de temperatura de ocorrência de várias formas de alumina de transição nas diferentes condições de decomposição.

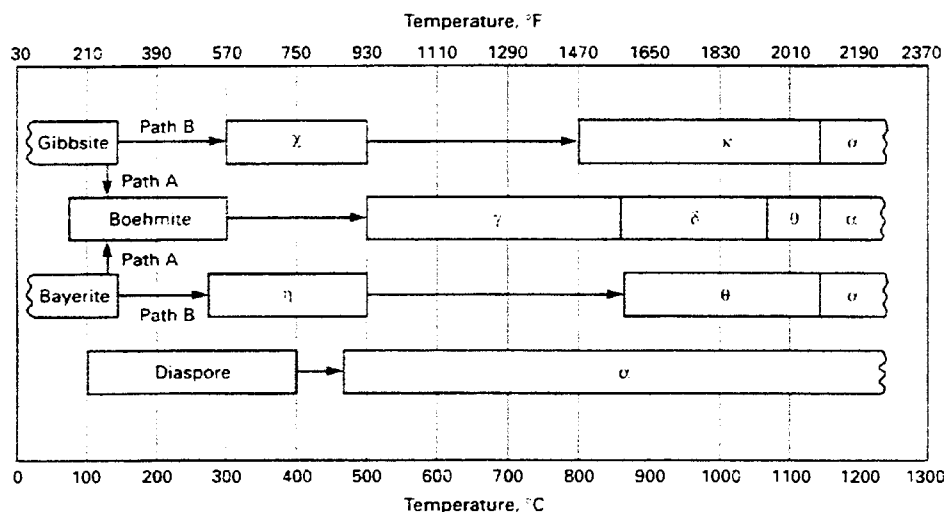


Figura 2.8 – Condições de decomposição de várias formas de alumina de transição
(Fonte: HALLORAN, 1995.)

2.3.1.2 Monolitos

As estruturas cerâmicas dos catalisadores automotivos inicialmente utilizadas eram pequenas estruturas geométricas (esféricas, cilíndricas ou trilobulares) de γ -alumina. Estas estruturas possuíam elevada área superficial, porém apresentavam problemas de degradação térmica e desgaste mecânico devido ao atrito, limitando o seu uso. Utilizando-se um substrato de cordierita ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) esses problemas foram significativamente minimizados.

Atualmente as estruturas cerâmicas de cordierita, tipo favo de abelha, utilizadas como substrato para suporte dos catalisadores, dominam o mercado (CHIRON, 1987). A cordierita tem sido utilizada na conformação de monolitos cerâmicos principalmente pelo seu baixo coeficiente de dilatação térmica e por possuir temperatura de fusão elevada ($1400\text{ }^\circ\text{C}$) (PETROBRAS, 1992). Na Figura 2.9 pode-se observar alguns tipos de suporte de cordierita.

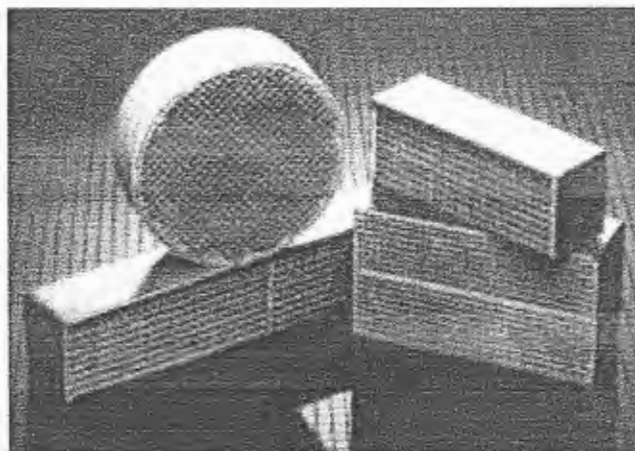


Figura 2.9 – Tipos de suporte de cordierita

A busca de um processo alternativo aos processos convencionais para conformação de peças cerâmicas baseia-se na investigação de fenômenos que concorrem para a redução do teor de água necessária a conformação de argila, sem que esta perca suas propriedades. Os métodos convencionais de conformação, como a

prensagem ou extrusão apresentam alto custo funcional, pois são equipamentos caros que exigem manutenção freqüente e são altamente depreciativos.

A atuação de um campo elétrico no sentido de orientar as partículas da argila, reduzindo a viscosidade da solução, apresenta-se com excelente potencial para auxiliar a extrusão de massas cerâmicas, pois com o alinhamento das partículas, menor pressão seria aplicada para a conformação com o mesmo teor de água.

A origem do desenvolvimento da técnica eletroforética vem da busca de alternativas na conformação da argila sob a ação de outras forças motrizes que não as tradicionais (extrusão e prensagem).

A eletroforese ocorre quando partículas em suspensão migram sob a influência de um campo elétrico em uma direção particular, que depende do sinal da carga. Partículas suspensas em água devem estar carregadas. Quando um campo elétrico é aplicado a uma suspensão de partículas carregando uma carga negativa na dupla camada, as partículas movem-se para o eletrodo positivo, e os contra-íons movem-se para o eletrodo negativo, exceto aqueles que estão localizados entre a superfície da partícula e o plano de cisalhamento dentro das camadas de água que aderem à partícula em movimento.

A técnica eletroforética utiliza um campo elétrico retificado para mover as partículas de argila, pois essas possuem cargas eletrostáticas quando em solução aquosa, fazendo com que a argila se compacte em um dos eletrodos adquirindo forma e resistência. Essa técnica dispensa equipamentos de grande porte e o potencial elétrico desenvolvido é desprezível, sendo geralmente utilizadas tensões de 15 – 30 V e intensidades de corrente de 0,1 – 1,0 A.

A orientação do fenômeno de eletroforese no sentido de se obter um monolito de cordierita foi a constatação dessa argila possibilitar a ligação de dois eventos:

a) da cordierita ser usada como estrutura cerâmica de catalisadores automotivos e b) de possuir mobilidade eletrocinética suficiente para que possa ser compactada sob a ação de um campo elétrico (PICININI, 1996).

Enquanto que monolitos produzidos por extrusão necessitam de uma escala industrial em torno de 2.000.000 de peças/ano para que sua produção seja viável, o processo de eletroforese, embora ainda em escala laboratorial, mostra-se possível tanto pela sua simplicidade construtiva quanto pela energia envolvida para conformação.

De acordo com XANTHOPOULOU & VEKINIS (1998) a área superficial específica de monolitos cerâmicos pode ser aumentada fazendo-se uma deposição na superfície do suporte com $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. TÖRNCRONA *et al* (1997) utilizaram uma dispersão de boemita e γ -alumina para aumentar a área superficial de suas amostras.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 PREPARAÇÃO DO MONOLITO CERÂMICO

Os monolitos cerâmicos empregados neste trabalho como suporte para catalisadores automotivos foram desenvolvidos juntamente com o Laboratório de Materiais Cerâmicos do Programa de Pós-Graduação de Engenharia de Materiais nesta universidade (PICININI, 1996).

A cordierita utilizada neste estudo para a conformação dos monolitos foi um produto comercial, moído, cuja composição química fornecida pelo fabricante é apresentada na Tabela 3.1. A granulometria utilizada nos experimentos tinha um tamanho de partícula 100% inferior a 0,1 mm. O teor de água empregado foi da ordem de 32% em base úmida, a fim de se obter uma pasta moldável com a adição de 0,6% em base seca de dispersante – silicato de sódio.

Tabela 3.1 – Composição química da cordierita utilizada (principais constituintes)

COMPOSTO	% (EM PESO)
Al ₂ O ₃	33,0
SiO ₂	45,9
MgO	10,1
Fe ₂ O ₃	0,97
FeO	0,42
CaO	0,18
TiO ₂	0,37
Na ₂ O	0,35
K ₂ O	0,56

Na Figura 3.1 é apresentado esquematicamente o protótipo desenvolvido para obtenção dos monolitos cerâmicos através da técnica de conformação eletroforética.

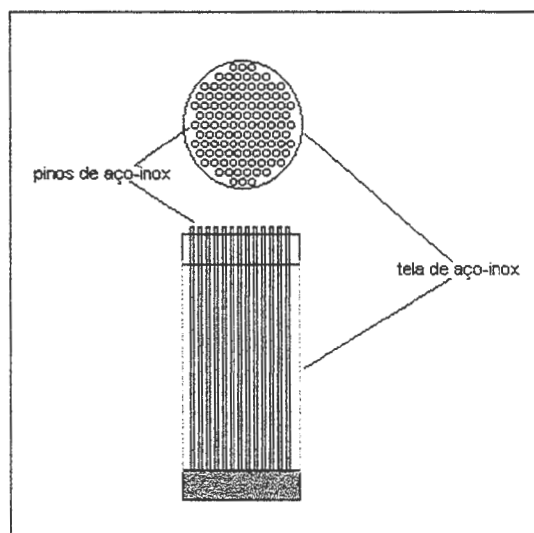


Figura 3.1 – Esquema do protótipo de conformação eletroforética

O protótipo compõe-se de uma tela cilíndrica de aço inoxidável, com abertura de 150 mesh, envolvendo um conjunto de 85 pinos distribuídos em passos triangulares, onde dois parâmetros controlam a forma: a distância (d) entre os centros dos condutos e o raio do conduto (r), conforme a Figura 3.2. A espessura mínima de parede (m) é um parâmetro importante não só para a resistência mecânica da peça como para a definição da área superficial total.

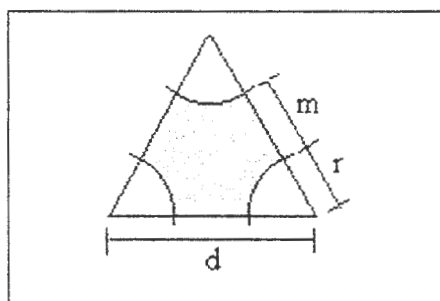


Figura 3.2 – Arranjo unitário

Os monolitos obtidos possuem a forma cilíndrica com aproximadamente 3,0 cm de altura e 2,0 cm de diâmetro com 85 canais de 1,3 mm de diâmetro, caracterizando uma espessura mínima de parede de 0,5 mm.

Após o desmolde e secagem os monolitos foram sinterizados, com taxa de aquecimento de 100K/h, até atingirem a temperatura de 1100 °C permanecendo por 2 horas. Os corpos de prova assim obtidos foram submetidos à determinação da área superficial BET e resistência mecânica por compressão.

Na Figura 3.3 tem-se o monolito cerâmico obtido pela técnica de eletroforese.



Figura 3.3 – Monolito cerâmico de cordierita conformado por eletroforese

3.2 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

Três tipos diferentes de suporte foram empregados na preparação dos catalisadores: γ -alumina, monolito cerâmico de cordierita conformada por eletroforese com recobrimento de alumina e cordierita moída com recobrimento de alumina.

3.2.1 CATALISADOR CuA (COBRE SUPORTADO EM ALUMINA)

Os catalisadores foram preparados utilizando-se o método de impregnação por umidade incipiente (PINNA, 1998) empregando-se γ -Al₂O₃ (CONDEA Puralox SCFa – BET 200 m²/g) como suporte, com diâmetro de partícula na faixa granulométrica de 0,50 – 0,84 mm.

Os suportes foram impregnados com uma solução aquosa de nitrato trihidratado de cobre (II) ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ p.a. Merck) em concentração apropriada para obter-se um catalisador com 1% em peso de metal disperso sobre a massa de γ -alumina. As amostras foram secas em estufa a 100 °C durante 12 horas e, então, calcinadas em mufla a 550 °C por 2 horas. Os catalisadores assim obtidos foram denominados CuA.

3.2.2 CATALISADOR CuMN (COBRE SUPORTADO EM MONOLITO)

Visando-se obter um aumento da área superficial dos monolitos cerâmicos de cordierita e utilizá-los como suportes para catalisadores, procedeu-se a síntese de alumina sobre estes.

Neste trabalho a forma utilizada para sintetizar alumina sobre a superfície dos monolitos cerâmicos foi através do recobrimento com $\text{Al}(\text{OH})_3$. Os monolitos foram imersos em uma solução aquosa a 25% em peso de hidróxido de alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$ Synth), acidificada com ácido nítrico (HNO_3 Synth) até pH 4,0. Conforme TÖRNCRONA *et al* (1997) a adição de ácido nítrico facilita a dispersão das partículas de alumínio na solução pela diminuição do pH. Imergiu-se o monolito na solução de hidróxido de alumínio durante 10 segundos, o excesso de solução retido nos canais do monolito foi eliminado com um fluxo de ar comprimido. Colocaram-se os monolitos em estufa a 100 °C durante 12 horas e, então, calcinou-se em mufla a 300 °C durante 30 minutos. Este procedimento foi repetido três vezes de modo a obter-se um recobrimento em torno de 10% em peso de alumina sobre a superfície dos monolitos. O recobrimento de alumina foi estabilizado com uma calcinação final a 550 °C por 4 horas.

Os catalisadores foram preparados por impregnação úmida com uma solução aquosa de nitrato trihidratado de cobre (II) ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ p.a. Merck) em concentração apropriada para obter-se um catalisador com 1% em peso de metal disperso sobre a massa de γ -alumina. As amostras foram secas em estufa a 100 °C

durante 12 horas e, então, calcinadas em mufla a 550 °C por 2 horas. Os catalisadores assim obtidos foram denominados de CuMN.

3.2.3 CATALISADOR CuCDA (COBRE SUPORTADO EM CORDIERITA)

A cordierita utilizada como suporte foi obtida efetuando-se a trituração das peças cerâmicas do monolito obtendo-se um diâmetro médio de partícula de 0,59 mm.

Com a finalidade de obter-se um aumento da área superficial do suporte realizou-se também a síntese de alumina, conforme metodologia anteriormente descrita. Foi também realizada a impregnação de cobre sobre os suportes, utilizando-se uma solução aquosa de nitrato trihidratado de cobre (II) ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ p.a. Merck) em concentração apropriada para obter-se um catalisador com 1% em peso de metal disperso sobre a massa de γ -alumina. As amostras foram secas em estufa a 100 °C durante 12 horas e, então, calcinadas em mufla a 550 °C por 2 horas. Os catalisadores assim obtidos foram denominados CuCDA.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

As técnicas de caracterização utilizadas para os catalisadores preparados, conforme descrito anteriormente, foram as seguintes:

3.3.1 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

A análise química quantitativa, pela qual determinou-se o teor de metal nos catalisadores foi realizada pelo método de espectroscopia de absorção atômica. A análise foi efetuada em um aparelho Perkim Elmer modelo 3300.

As amostras dos catalisadores foram secas a 110 °C e preparadas com digestão de ácido nítrico e fluorídrico. O volume foi ajustado em balão volumétrico procedendo-

se a diluição das amostras com água deionizada. Os resultados foram expressos em porcentagem de cobre sobre o peso total da amostra.

3.3.2 ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA

A determinação da área superficial foi realizada pelo método de Brunauer, Emmett e Teller (S_{BET}) utilizando-se os dados da distribuição do tamanho de poros dos catalisadores através da análise das isotermas de adsorção de nitrogênio.

As amostras foram previamente secas em estufa e resfriadas à vácuo e então analisadas por um equipamento Nova 1000 – Quantachrome Corporation pela adsorção de nitrogênio à 77 K.

3.3.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram realizadas para obter-se informações sobre a superfície dos catalisadores como também sobre a sua composição química semi-quantitativa.

O microscópio eletrônico de varredura utilizado para realizar a análise foi um equipamento Modelo JSM 5800 com capacidade de aumento de 300.000 vezes e uma tensão máxima de 30 kV. O microscópio era equipado com detector de Si/Li que permite a análise semi-quantitativa dos elementos químicos presentes na amostra.

Previamente à análise as amostras foram coladas no suporte, secas em estufa a 110 °C durante 2 horas e metalizados com ouro.

3.4 MEDIDA DA ATIVIDADE CATALÍTICA

O modo mais efetivo de verificar-se a atividade de um catalisador seria prová-lo em condições reais de operação. Entretanto, na maioria dos casos, esta não é a melhor

forma de estudar a cinética das reações químicas que ocorrem simultaneamente na superfície do catalisador.

As velocidades das reações que ocorrem simultaneamente dependem de uma série de condições e fatores que determinarão a atividade e seletividade dos catalisadores. Para se ter uma maior confiabilidade nos resultados obtidos, estes devem ser previsíveis em diferentes condições de operação.

As medidas de atividade catalítica foram realizadas em um reator diferencial de leito fixo a temperatura constante com fluxo contínuo, utilizando a reação de oxidação total de propano, visando-se assim obter informações a respeito da cinética da reação.

O esquema básico utilizado para medida da atividade catalítica esta representado na Figura 3.4.

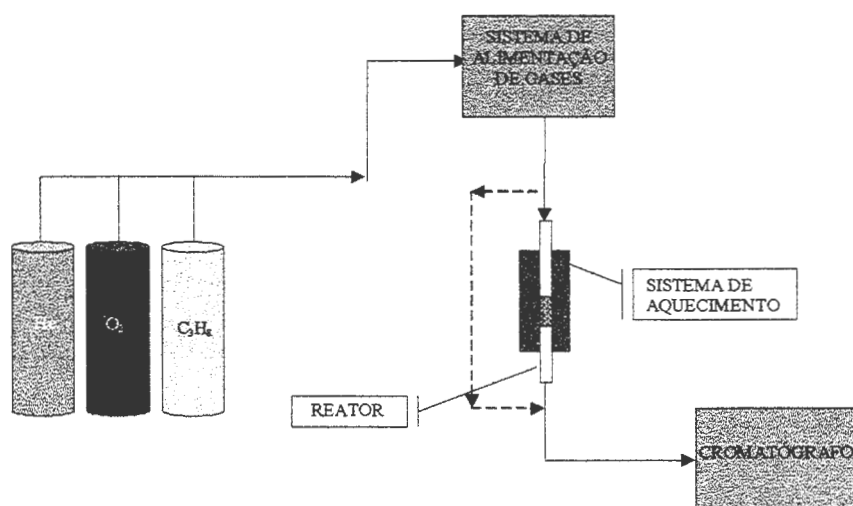


Figura 3.4 – Esquema para medida de atividade catalítica

O equipamento é composto de um sistema de alimentação de gases com controladores de fluxo mássico, sistema de aquecimento, reator e sistema de análise de gases por cromatografia gasosa.

3.4.1 SISTEMA DE ALIMENTAÇÃO DE GASES

Os gases utilizados para formarem a mistura reativa encontram-se armazenados em cilindros de alta pressão. Através de redutores de pressão, esta é reduzida para aproximadamente 4 bar e mantida constante. O fluxo dos gases é controlado através de controladores de fluxo mássico marca Bronkhorst Hi-Tech B.V. Os fluxos máximos dos gases utilizados, nas Condições Normais de Temperatura e Pressão, são apresentados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Fluxo de gases máximo na CNTP (0 °C – 1 atm)

GÁS	FLUXO MÁXIMO (mlN/min)
Hélio (He)	1410
Oxigênio (O ₂)	50
Propano (C ₃ H ₈)	57

Através dos controladores de fluxo mássico os ensaios de atividade catalítica foram realizados em três diferentes velocidades espaciais: 10.000, 30.000 e 100.000 h⁻¹. Utilizando-se os controladores de fluxo mássico é possível obter-se uma corrente de alimentação do sistema que forma a mistura reacional, com uma composição bem conhecida e com um erro mínimo nas concentrações. A mistura reativa é composta por hélio (99,999%), oxigênio e propano (99,5%). A composição de alimentação foi 2000 ppm de propano em fluxo de hélio, mantendo a proporção da taxa molar de propano/oxigênio de 1:5.

3.4.2 SISTEMA DE AQUECIMENTO

O aquecimento do sistema de reação é realizado através de um forno elétrico de marca Sanchis com uma forma cilíndrica partido ao meio. O controle de temperatura se dá por meio de um controlador de temperatura, utilizando termopar do tipo K.

3.4.3 REATOR

Foram utilizados dois reatores tubulares para efetuar os testes catalíticos. Para os catalisadores em forma de partículas (CuA e CuCDA) utilizou-se um reator de quartzo com diâmetro interno de 13 mm e comprimento de 700 mm. Os catalisadores foram posicionados no meio da zona de aquecimento utilizando-se buchas de lã de quartzo antes e depois do leito catalítico. A medida da temperatura efetuou-se a 425 mm de distância da borda superior do reator. A quantidade de catalisador utilizada nos experimentos variou de 0,1 a 0,8 g e a velocidade espacial utilizada foi de 10.000, 30.000 e 100.000 h⁻¹.

Para o catalisador em monolito utilizou-se um reator de quartzo com 20 mm de diâmetro interno e comprimento de 700 mm, conforme mostrado na Figura 3.5. Um tubo interno com diâmetro externo de 6 mm serve como bainha para instalação dos termopares. O monolito cerâmico foi envolvido com uma cinta de papel alumínio, garantindo que o fluxo de gases não passasse entre o monolito e a parede do reator, forçando os gases a passarem pelos canais do monolito. A medida da temperatura efetuou-se a 420 mm de distância da borda superior do reator. A massa do monolito era em torno de 8 g e foram efetuados testes nas velocidades espaciais de 10.000 e 30.000 h⁻¹.

Em ambos os reatores utilizou-se carvão de silício como recheio inerte na seção do reator anterior ao leito catalítico, tendo a finalidade de reduzir o volume morto do reator e melhorar a transmissão térmica para aquecer os gases de alimentação.

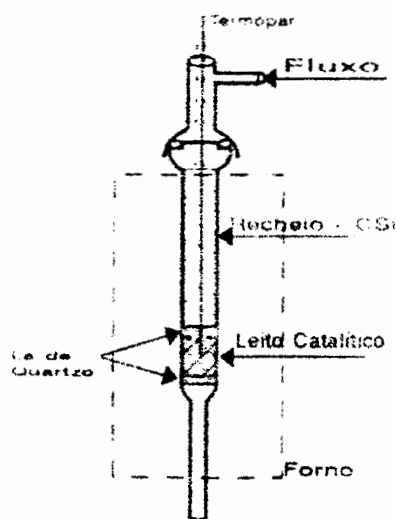


Figura 3.5 – Protótipo do reator

3.4.4 SISTEMA DE ANÁLISE

A análise dos gases do sistema de reação foi feita por cromatografia gasosa. O cromatógrafo usado foi um *Varian Star 3600 CX* com interface de aquisição direta de dados acoplados a um microcomputador.

Utilizou-se uma coluna Porapak-N 80/100 2 m x 1/8 " S.S e as análises foram feitas medindo-se o consumo de hidrocarbonetos através de um detector de condutividade térmica – TCD. A temperatura utilizada no detector foi de 180 °C sendo os parâmetros de operação da coluna variados entre as temperaturas de 40 – 145 °C.

3.4.5 METODOLOGIA DE CÁLCULO DA ATIVIDADE CATALÍTICA

O processo global pelo qual as reações catalíticas heterogêneas ocorrem, pode ser devido a uma seqüência de etapas individuais. Como pode ser observado na Figura 3.6.

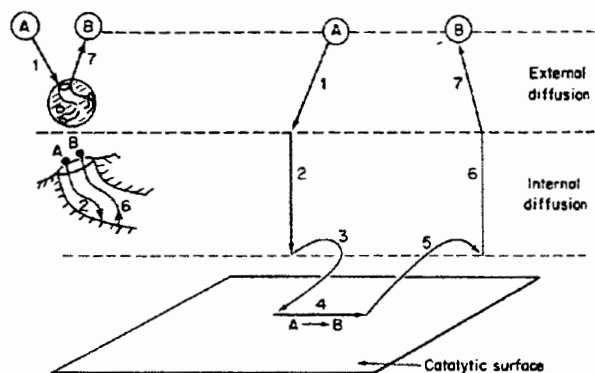


Figura 3.6 – Seqüência de etapas de uma reação catalítica heterogênea

Pode-se afirmar que a taxa global de reação é igual a taxa da etapa mais lenta no mecanismo da reação, somente se as outras etapas da reação forem muito mais rápidas. Quando as etapas de difusão (1, 2, 6 e 7) são muito rápidas comparadas com as etapas de reação (3, 4 e 5) a concentração nas imediações vicinais dos sítios ativos é indistingüível da concentração no fluido bulk. Nessa situação, as etapas de transporte ou difusão não afetam a taxa global da reação. Em outras situações, se a etapa da reação é muito rápida comparada com as etapas de difusão, o transporte de massa irá afetar a taxa de reação. Em sistemas onde a difusão através do gás principal para a superfície do catalisador ou a quantidade de poros no catalisador afeta a taxa, mudando as condições de fluxo que passa pelo catalisador, deve mudar a taxa global da reação.

No estudo de reações catalíticas é muito importante saber se a reação é limitada pela transferência de massa externa ou se é limitada pela reação química na superfície do catalisador.

Para as reações limitadas pela difusão externa, sabe-se que:

1. A taxa de reação é proporcional a massa do catalisador (ou a concentração dos reagentes) elevada a uma potência menor que a unidade, que no limite pode ser zero;

2. A taxa de reação aumenta quando se eleva o movimento do gás em relação ao catalisador;
3. A energia de ativação aparente da reação está situada na faixa de 10 – 15 kJ/mol.K e a difusão gasosa não obedece a equação de Arrhenius, mas proporcionalmente a $T^{1/2}$.

Experimentalmente pode-se verificar a existência de limitações difusionais internas de duas maneiras:

1) Determinação da conversão em função do diâmetro de partícula: o processo consiste em promover a reação usando partículas do catalisador com diâmetro D_p , anotando-se o valor da conversão. Em seguida usam-se partículas de catalisador com valores de D_p cada vez menores, porém mantendo-se constante as demais variáveis operacionais (temperatura, pressão, vazão, massa do catalisador).

Quando limitações difusionais estão presentes, a diminuição sucessiva de D_p faz com que o valor da conversão vá aumentando. Quando diminuições subseqüentes de D_p , não causam variações no valor da conversão, a etapa limitante passa a ser a cinética da reação.

Portanto pela análise gráfica, verifica-se que é possível promover uma reação catalítica qualquer na ausência de limitações difusionais internas, bastando para isso empregar-se um tamanho adequado de partículas de catalisador.

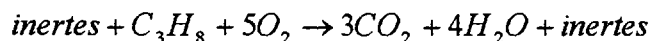
2) Determinação da energia de ativação: neste caso promove-se a reação em diferentes temperaturas, obtendo-se assim diversos valores de taxa de reação ($-r_A$). Constrói-se, então, o gráfico $\ln(-r_A) \times 1/T$. Caso se observe que a partir de uma determinada temperatura de reação o valor da energia de ativação é praticamente a metade que na outra região, constata-se experimentalmente que se está na presença de limitações difusionais internas. Portanto, é uma região de temperatura indesejável de se trabalhar.

Para as reações limitadas por reação química na superfície do catalisador, sabe-se que:

1. A taxa de reação é proporcional a massa do catalisador (ou a concentração dos reagentes);
2. A taxa de reação não é afetada por uma melhor agitação;
3. A energia de ativação aparente é maior que 25 kJ/mol.

Os parâmetros cinéticos da reação de oxidação de propano foram avaliados através do método diferencial de análise. Diz-se que um reator é diferencial quando se considera constante um valor médio da velocidade de reação ao longo do reator. Como a velocidade é função da concentração, tal hipótese será válida somente para pequenas conversões.

Considerando a reação em estudo:



A velocidade da reação pode ser expressa como:

a) para os reagentes

$$r_{C_3H_8} = -\frac{1}{V} \frac{dN_{C_3H_8}}{dt} \quad (3.1)$$

$$r_{O_2} = -\frac{1}{5V} \frac{dN_{O_2}}{dt} \quad (3.2)$$

b) para os produtos

$$r_{CO_2} = \frac{1}{3V} \frac{dN_{CO_2}}{dt} \quad (3.3)$$

$$r_{H_2O} = \frac{1}{4V} \frac{dN_{H_2O}}{dt} \quad (3.4)$$

Sabe-se que a conversão é dada por:

$$X_{C_3H_8} = \frac{N_{(C_3H_8)i} - N_{(C_3H_8)f}}{N_{(C_3H_8)i}} \quad (3.5)$$

$$\frac{dN_{C_3H_8}}{dt} = -N_{(C_3H_8)i} \frac{dX_{C_3H_8}}{dt} \quad (3.6)$$

Expressando-se a equação (3.1) em função da conversão:

$$r_{C_3H_8} = -\frac{1}{V} (-N_{(C_3H_8)i}) \frac{dX_{C_3H_8}}{dt} \quad (3.7)$$

Para sistemas com volume reacional constante:

$$r_{C_3H_8} = \frac{1}{V} (C_{(C_3H_8)i} \cdot V) \frac{dX_{C_3H_8}}{dt} \quad (3.8)$$

$$r_{C_3H_8} = C_{(C_3H_8)i} \frac{dX_{C_3H_8}}{dt} \quad (3.9)$$

Quando o volume reacional é variável, para pressão e temperatura constantes, tem-se:

$$V = V_0 (1 + \varepsilon_{C_3H_8} X_{C_3H_8}) \quad (3.10)$$

Substituindo na equação (3.7):

$$r_{C_3H_8} = \frac{C_{(C_3H_8)i}}{(1 + \varepsilon_{C_3H_8} X_{C_3H_8})} \frac{dX_{C_3H_8}}{dt} \quad (3.11)$$

Nos sistemas heterogêneos a taxa de reação pode ser definida como:

$$r_{C_3H_8} = \frac{1}{S} \frac{dN_{C_3H_8}}{dt} \quad (3.12)$$

$$[r_{C_3H_8}] = \frac{\text{moles de } C_3H_8 \text{ consumidos}}{\text{área} \cdot \text{tempo}}$$

Ou ainda para sistemas heterogêneos pode-se expressar a taxa de reação em função da massa de catalisador:

$$r_{C_3H_8} = \frac{1}{W} \frac{dN_{C_3H_8}}{dt} \quad (3.13)$$

$$[r_{C_3H_8}] = \frac{\text{moles de } C_3H_8 \text{ consumidos}}{\text{massa } Cat \cdot \text{tempo}}$$

Considerando volume reacional constante e substituindo na equação (3.9):

$$(-r_{C_3H_8}) = -\frac{(C_{C_3H_8})_i}{W} \frac{dX_{C_3H_8}}{dt} \quad (3.14)$$

Para um reator tubular, a equação da continuidade em estado estacionário reduz-se a uma equação diferencial ordinária simples, devido à uniformidade das condições numa dada secção transversal do reator, ou seja, pequenos intervalos de conversão e sem alterações significativas de número de moles. Tem-se então:

$$(-r_{C_3H_8}) = \frac{F_{(C_3H_8)i}}{dW} dX_{C_3H_8} \quad (3.15)$$

$$(-r_{C_3H_8}) \cdot \int_0^W dW = F_{(C_3H_8)i} \cdot \int_{X_i}^{X_f} dX_{C_3H_8} \quad (3.16)$$

$$(-r_{C_3H_8}) \cdot W = F_{(C_3H_8)i} \cdot (X_{(C_3H_8)f} - X_{(C_3H_8)i}) \quad (3.17)$$

$$(-r_{C_3H_8})_{\text{méd}} = \frac{F_{(C_3H_8)i}}{W} \cdot \Delta X_{C_3H_8} \quad (3.18)$$

Fez-se sucessivas experiências durante um ensaio, cada experiência fornecendo diretamente um valor da velocidade na concentração média do reator. Com uma série de experiências obteve-se um conjunto de valores para velocidade-concentração. Este conjunto de valores foi usado na determinação da equação da velocidade. Utilizou-se o seguinte procedimento experimental (LEVENSPIEL, 1999):

1. Fez-se uma série de experiências usando diferentes concentrações iniciais de reagente propano;
2. Selecionou-se a maior concentração inicial do reagente, usando-a como base dos cálculos de conversão e chamando-a de $C_{C_3H_8i}$;
3. Para cada experimento calculou-se $F_{C_3H_8i}$, W , $X_{C_3H_8\text{ent}}$, $X_{C_3H_8\text{saida}}$ e $C_{C_3H_8\text{méd}}$;

4. Calculou-se através da equação (3.18) a velocidade de reação média $(-r_{C_3H_8})_{med}$ para cada experiência;
5. Tem-se assim uma série de dados experimentais de velocidade em função da concentração de reagente.

Os produtos da reação foram avaliados por cromatografia gasosa sendo os resultados expressos em unidades de área através da integração dos picos medidos experimentalmente.

De posse dos valores das áreas e dos valores de resposta térmica relativa – RTR, apresentados na Tabela 3.3, (elaborada usando hélio como gás de arraste em detectores de condutividade térmica) dos componentes em estudo, pode-se calcular a fração molar dos reagentes e produtos.

Tabela 3.3 – Resposta térmica relativa

RESPOSTA TÉRMICA RELATIVA (RTR) (He como gás de arraste)	
PROPANO	65
OXIGÊNIO	40
DIÓXIDO DE CARBONO	48
MONÓXIDO DE CARBONO	42

(Fonte: CIOLA, 1973)

Assim a fração molar do propano, em base isenta de água e hélio, será dada por:

$$y_{C_3H_8} = \frac{C_{C_3H_8}}{C_T} = \frac{C_{C_3H_8}}{C_{C_3H_8} + C_{O_2} + C_{CO_2}} \quad (3.19)$$

$$y_{C_3H_8} = \frac{\frac{A_{C_3H_8}}{RTR_{C_3H_8}}}{\frac{A_{C_3H_8}}{RTR_{C_3H_8}} + \frac{A_{O_2}}{RTR_{O_2}} + \frac{A_{CO_2}}{RTR_{CO_2}}} \quad (3.20)$$

A concentração de cada componente da reação, numa conversão qualquer, pode ser escrita como:

$$C_{C_3H_8} = C_{(C_3H_8)_i} (1 - X_{C_3H_8}) \quad (3.21)$$

$$C_{O_2} = C_{(O_2)i} - 5C_{C_3H_8} X_{C_3H_8} \quad (3.22)$$

$$C_{CO_2} = C_{(CO_2)i} + 3C_{C_3H_8} X_{C_3H_8} \quad (3.23)$$

Substituindo as equações (3.21), (3.22) e (3.23) na equação (3.19), de acordo com a estequiometria da reação:

$$y_{C_3H_8} = \frac{C_{(C_3H_8)i} - (C_{(C_3H_8)i} \cdot X_{C_3H_8})}{C_{(C_3H_8)i} + C_{(O_2)i} - 3(C_{(C_3H_8)i} \cdot X_{C_3H_8})} \quad (3.24)$$

Isolando a conversão de propano ($X_{C_3H_8}$) tem-se:

$$X_{C_3H_8} = \frac{C_{(C_3H_8)i} - y_{C_3H_8} (C_{(C_3H_8)i} + C_{(O_2)i})}{C_{(C_3H_8)i} (1 - 3y_{C_3H_8})} \quad (3.25)$$

Com o valor da fração molar determinado pela equação (3.20) onde se utiliza o valor das áreas integradas dos cromatogramas e a resposta térmica relativa de cada componente, juntamente com a concentração inicial dos reagentes, obteve-se o valor da conversão de propano através da equação (3.25). Utilizando-se o valor da conversão calculou-se a concentração de propano da saída do reator de acordo com a seguinte equação:

$$C_{(C_3H_8)saída} = C_{(C_3H_8)ent} (1 - X_{C_3H_8}) \quad (3.26)$$

Como a densidade da mistura reacional varia durante a reação, a concentração e a conversão são relacionadas pela equação (3.27) para pressão e temperatura constantes.

$$C_{C_3H_8} = \frac{N_{C_3H_8}}{V} = \frac{N_{(C_3H_8)i} (1 - X_{C_3H_8})}{V_0 (1 + \varepsilon_{C_3H_8} X_{C_3H_8})} = C_{(C_3H_8)i} \frac{(1 - X_{C_3H_8})}{(1 + \varepsilon_{C_3H_8} X_{C_3H_8})} \quad (3.27)$$

E isolando a conversão:

$$X_{C_3H_8} = \frac{1 - (C_{C_3H_8} / C_{(C_3H_8)i})}{1 + \varepsilon_{C_3H_8} (C_{C_3H_8} / C_{(C_3H_8)i})} \quad (3.28)$$

Assim pode-se determinar os valores da conversão de entrada, considerando a concentração de propano na entrada do reator e a conversão de saída, considerando a concentração de propano na saída do reator:

$$X_{(C_3H_8)ent} = \frac{1 - \left(C_{(C_3H_8)ent} / C_{(C_3H_8)i} \right)}{1 + \varepsilon_{C_3H_8} \left(C_{(C_3H_8)ent} / C_{(C_3H_8)i} \right)} \quad (3.29)$$

$$X_{(C_3H_8)saida} = \frac{1 - \left(C_{(C_3H_8)saida} / C_{(C_3H_8)i} \right)}{1 + \varepsilon_{C_3H_8} \left(C_{(C_3H_8)saida} / C_{(C_3H_8)i} \right)} \quad (3.30)$$

Desta forma:

$$\Delta X_{C_3H_8} = X_{(C_3H_8)saida} - X_{(C_3H_8)ent} \quad (3.31)$$

Assim, utilizando-se a equação (3.18), determinou-se a velocidade específica da reação de oxidação de propano.

O uso do método diferencial para a análise de dados experimentais com o objetivo de determinar a ordem de reação e a velocidade específica de reação é um dos mais simples. O método da taxa inicial pode ser usado para se determinar a ordem da reação e a constante da velocidade específica. Uma série de experimentos, mostrados no APÊNDICE A, foi realizada com diferentes concentrações iniciais de propano, determinando-se assim a taxa inicial de reação para cada experimento.

A taxa inicial pode ser obtida diferenciando-se os dados experimentais e extrapolando para o tempo zero (FOGLER, 1997).

Para a reação em estudo, a taxa de reação é dada por:

$$(-r_{C_3H_8}) = k \cdot C_{C_3H_8}^\alpha \cdot C_{O_2}^\beta \quad (3.32)$$

Considerando que a reação seja de pseudo-primeira ordem em relação ao oxigênio, pode-se determinar a ordem de reação em relação ao propano.

$$(-r_{C_3H_8}) = k' \cdot C_{C_3H_8}^\alpha \quad (3.33)$$

Onde:

$$k' = k \cdot C_{O_2}^\beta \quad (3.34)$$

Assim, utilizou-se então, diferentes concentrações iniciais de propano com a mesma concentração de oxigênio em excesso e através da linearização da equação (3.33) determinou-se a ordem parcial da reação em relação ao propano.

$$\ln(-r_{C_3H_8}) = k' + \alpha \ln C_{C_3H_8} \quad (3.35)$$

O mesmo procedimento deveria ser realizado para determinar a ordem de reação em relação ao oxigênio, porém devido aos limites do medidor de fluxo utilizado para medir a vazão de propano, não foi possível utilizar excesso deste gás para avaliar a ordem parcial de reação em relação ao oxigênio (β). Para tanto, conforme YAO (1980) pode-se tomar como 1 a ordem global da reação de oxidação de propano, e neste caso a ordem parcial em relação ao oxigênio pode ser determinada através da seguinte equação:

$$\eta = \alpha + \beta \quad (3.36)$$

$$\beta = 1 - \alpha \quad (3.37)$$

Na Figura 3.7 tem-se um esquema das correntes de entrada e saída no reator.

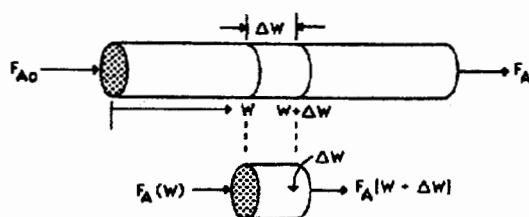


Figura 3.7 – Esquema das correntes de entrada e saída de um reator diferencial

Portanto, se a massa de catalisador W é conhecida, a taxa de reação por unidade de massa do catalisador, $-r_A$, pode ser calculada.

Desde que o reator diferencial é considerado sem gradientes, a equação de projeto será similar ao reator contínuo de tanque agitado (CSTR). Um balanço de moles em estado estacionário do reagente A nos dá:

$$[\text{taxa de fluxo de ent.}] - [\text{taxa de fluxo de saída}] + [\text{taxa de geração}] = [\text{taxa de acúmulo}]$$

$$F_{A0} - F_{As} + [\text{taxa de reação} \cdot \text{massa de catalisador}] = 0 \quad (3.38)$$

$$F_{A0} - F_{As} + r_A \cdot W = 0 \quad (3.39)$$

$$(-r_A) = \frac{F_{A0} - F_{As}}{W} \quad (3.40)$$

A equação do balanço de moles pode também ser escrita em termos de concentração:

$$(-r_A) = \frac{v_0 C_{A0} - v C_{As}}{W} \quad (3.41)$$

Ou em termos de conversão:

$$(-r_A) = \frac{F_{A0} \cdot X_A}{W} \quad (3.42)$$

Para determinar a taxa de reação como uma função da concentração para sistemas heterogêneos, normalmente, utiliza-se um reator diferencial. O experimento consiste em um tubo contendo uma quantidade muito pequena de catalisador através do qual passam os reagentes. Devido à pequena quantidade de catalisador utilizado, a conversão dos reagentes no leito catalítico é extremamente pequena, como também a diferença de concentração dos reagentes através do leito. Como resultado, a concentração de reagentes através do reator é essencialmente constante e aproximadamente igual a concentração de entrada. O reator é considerado isento de gradientes de qualquer natureza e a taxa de reação é considerada espacialmente uniforme no interior do leito (FOGLER, 1997).

Devido a baixa conversão atingida nesse reator, há uma quantidade desprezível de calor liberado ou absorvido e o reator opera essencialmente de uma maneira isotérmica.

A taxa de vazão volumétrica através do leito catalítico é monitorada, como também a concentração inicial e final dos reagentes.

Uma grande parte dos processos catalíticos obedecem a relação existente entre a velocidade específica da reação e a temperatura absoluta. Esta relação é dada pela equação de Arrhenius, ou seja:

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E_{aap}}{RT}} \quad (3.43)$$

Assim, pode-se determinar a energia de ativação aparente através de dados experimentais. Linearizando a equação (3.43), obtém-se:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_{aap}}{RT} \quad (3.44)$$

Seguindo o mesmo modelo de reator diferencial, igualando as equações (3.32) e (3.42) determina-se o valor da velocidade específica da reação (k), para cada temperatura de reação. Desse modo, constrói-se o gráfico de $\ln k$ versus $1/T$ e determina-se a energia de ativação aparente (E_{aap}) e o fator pré-exponencial (k_0) para cada catalisador.

3.4.6 METODOLOGIA DE CÁLCULO DA VELOCIDADE ESPACIAL

A velocidade espacial ou "gas hourly space velocities" (GHSV) representa a razão entre o volume de gases processados na unidade de tempo pelo volume do reator.

O fluxo total de gases na corrente de entrada do reator, que é composta por hélio, oxigênio e propano foi utilizado para determinar a velocidade espacial.

Os catalisadores CuA e CuCDA (partículas) encontram-se diluídos com carbetto de silício, portanto utilizou-se como volume do reator o volume ocupado somente pelas

partículas de catalisador. Sabendo-se a massa e a densidade do catalisador calculou-se o volume por ele ocupado.

Para o catalisador CuMN (monolito) determinou-se o volume do reator fazendo-se como se cada canal do monolito fosse um mini reator e considerando que a reação ocorra apenas na superfície interna dos canais. O monolito possui 85 canais paralelos com diâmetro interno de 1,2 mm. Então, calculando-se o volume do reator:

$$V = \frac{\pi \cdot d^2}{4} \cdot h \cdot N_c \quad (3.45)$$

onde: V é o volume do reator, d é o diâmetro interno dos canais, h é a altura do monolito e N_c representa o número de canais.

Na Tabela 3.4 tem-se os dados para o cálculo da velocidade espacial, onde se observa os fluxos dos gases de alimentação e o volume do reator que foram utilizados no cálculo da velocidade espacial.

Tabela 3.4 – Dados para o cálculo da velocidade espacial

Catalisador/VE	Fluxo (cm ³ /min)			Massa cat. (g)	ρ_{ap} (g/cm ³)	Volume reator (cm ³)
	He	O ₂	C ₃ H ₈			
CuA/100.000	327,1	5,0	0,7	0,1080	0,5429	0,1989
CuA/30.000	324,3	5,0	0,7	0,3493	0,5429	0,6434
CuA/10.000	282,0	5,0	0,7	0,8817	0,5429	1,6240
CuCDA/100.000	207,2	5,0	0,7	0,1110	0,8763	0,1266
CuCDA/30.000	197,4	5,0	0,7	0,3503	0,8763	0,3997
CuCDA/10.000	155,1	5,0	0,7	0,7900	0,8763	0,9015
CuMN/30.000	1438,2	15,0	2,1	8,6455	-	*2,8840
CuMN/10.000	493,5	5,0	0,7	8,6455	-	*2,8840

* calculado pela equação (3.43)

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão expostos os resultados obtidos. Primeiramente serão mostrados e discutidos os resultados de caracterização dos catalisadores preparados e logo após, os resultados dos testes catalíticos.

4.1 PROPRIEDADES DOS MONOLITOS CERÂMICOS

Na Tabela 4.1 tem-se os resultados das propriedades físicas dos monolitos cerâmicos de cordierita obtidos pela técnica de eletroforese. Conforme se observa, o referido material é bastante poroso e apresenta uma área superficial bastante baixa.

Tabela 4.1 - Propriedades físicas dos monolitos cerâmicos de cordierita

PROPRIEDADE	
Área superficial (S_{BET})	1 m ² /g
Resistência à compressão	27 MPa
Absorção de água	29 %
Porosidade aparente	44 %
Retração linear após queima	8 %

4.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

A análise química de determinação do teor de cobre dos catalisadores feita por espectroscopia de absorção atômica forneceu os resultados mostrados na Tabela 4.2. Conforme se verifica, obteve-se uma variação na concentração de metal de 10 a 20% de precisão devido ao método de preparação utilizado.

Tabela 4.2 – Resultados de espectroscopia de absorção atômica

AMOSTRA	TEOR DE COBRE	
	Teórico (%)	Real (%)
CuA	1,00	0,81
CuCDA	1,01	1,10
CuMN	0,76	0,82

4.3 ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA

Os resultados da análise de área superficial específica (S_{BET}) mostram, conforme a Tabela 4.1, que o monolito cerâmico possui uma área de $1 \text{ m}^2/\text{g}$. Este valor é bastante baixo, porém esta de acordo com os valores típicos de área superficial para a cordierita.

O aumento da área superficial com a impregnação de alumina mostrou-se eficiente fornecendo valores de área superficial específica da ordem de $16 \text{ m}^2/\text{g}$, tanto para os catalisadores em partículas (CuCDA) como em monolito (CuMN).

XANTHOPOULOU & VEKINIS, (1998) comentam que em alguns materiais em seus estudos, a área específica foi aumentada depositando uma segunda camada de óxido (washcoat) na superfície do suporte de aproximadamente 0,9-4,9% de oxinitrato de alumínio (3,2% para o catalisador Cu-Cr-O) ou nitrato de alumínio $\text{Al}_2(\text{NO}_3)_3$. Mesmo embora sua área específica seja apenas aproximadamente $1 \text{ m}^2/\text{g}$ resultados preliminares mostram que a área superficial pode alcançar $10 \text{ m}^2/\text{g}$.

TÖRNCRONA *et al* (1997) mostram que em seus catalisadores também houve um aumento da área superficial. Para o catalisador $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ a área superficial por grama de catalisador é 25,4 e 28,9, respectivamente. Isto corresponde a uma área superficial por grama de suporte (alumina) de 141 e $161 \text{ m}^2/\text{g}$.

Fazendo uma análise semelhante a TÖRNCRONA *et al* (1997) para os catalisadores em estudo neste trabalho e considerando um recobrimento de 10% em peso de alumina sobre a cordierita, tem-se uma área superficial específica em torno de

160 m²/g de alumina, Este valor obtido é bastante razoável para utilizar os monolitos cerâmicos como suportes catalíticos.

Para o catalisador CuA houve uma pequena diminuição do valor da área superficial específica após a impregnação de cobre, obtendo-se um valor de 170 m²/g frente ao valor original da alumina de 200 m²/g.

4.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As análises de Microscopia Eletrônica foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS onde foram obtidas informações sobre a superfície dos catalisadores como também sobre a sua composição química semi-quantitativa.

A conformação típica das fibras de cordierita favorece a formação de poros sobre a estrutura da superfície cerâmica. A Figura 4.1, com um aumento de 800 vezes, retrata os poros formados e também evidencia a rugosidade característica do monolito de cordierita. Na Figura 4.2, com um aumento de 3.000 vezes, pode-se observar claramente os vazios (poros) que causam a alta porosidade no monolito. Estes vazios ocorrem devido a conformação eletroforética; o campo elétrico aplicado além de conformar a argila, promove a eletrólise da água formando hidrogênio, o qual fica aprisionado na estrutura provocando vazios. Este fenômeno explica o motivo pelo qual a estrutura cerâmica apresenta elevados valores de porosidade aparente (44%) e ao mesmo tempo alta resistência mecânica (27 MPa), conforme pode ser observado na Tabela 4.1.

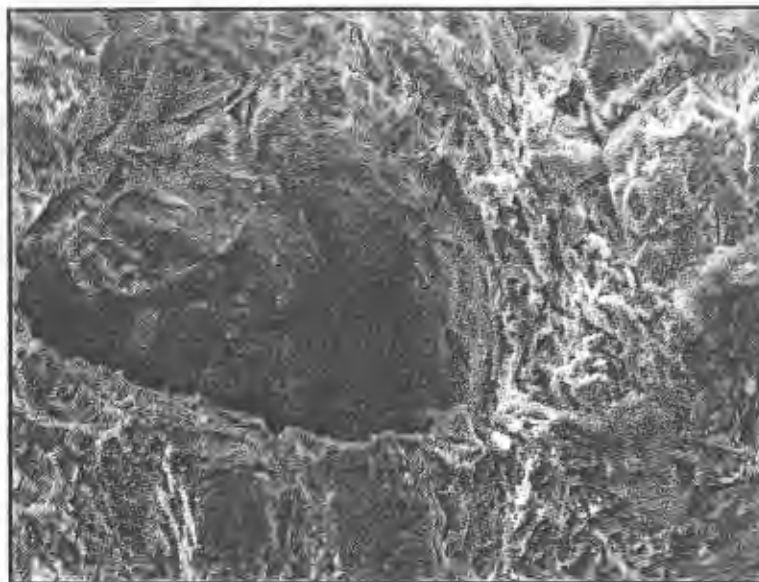


Figura 4.1 – Rugosidade do monolito cerâmico de cordierita



Figura 4.2 – Detalhe da porosidade do monolito cerâmico de cordierita

Na Figura 4.3 tem-se o resultado da análise semi-quantitativa do monolito. Pode-se observar os picos do magnésio, alumínio e silício evidenciando a composição característica da cordierita ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$), fornecida pelo fabricante e mostrada na Tabela 3.1.

Para realizar-se os ensaios de microscopia eletrônica de varredura é necessário efetuar-se a deposição de um metal condutor sobre a amostra. Nas análises realizadas

fez-se a metalização das amostras com ouro, explicando deste modo o pico de ouro presente em todos os espectros apresentados.

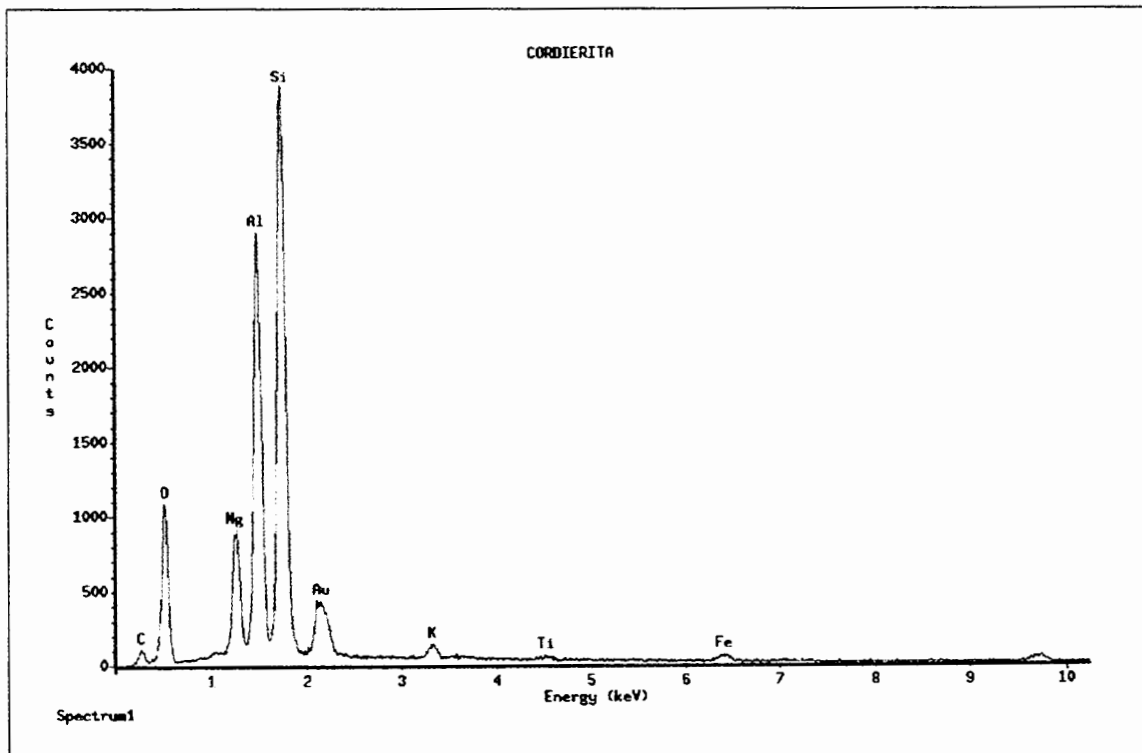
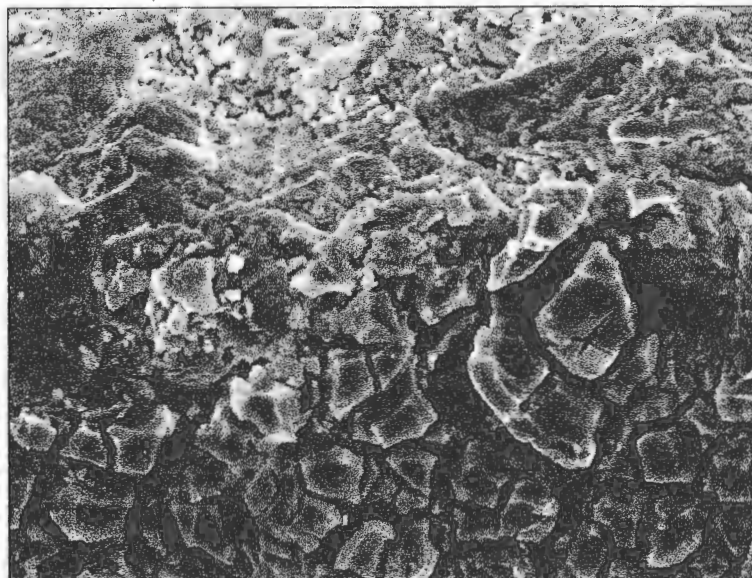


Figura 4.3 – Espectro da composição típica da estrutura cerâmica de cordierita

A microscopia eletrônica do monolito cerâmico de cordierita com recobrimento de alumina é mostrada na Figura 4.4, em uma secção de corte entre a interface da cordierita e da alumina. A parte superior da figura mostra a rugosidade característica da cordierita evidenciada na Figura 4.1. Na parte inferior nota-se o recobrimento da cordierita pela alumina que forma uma camada sobre a superfície.



**Figura 4.4 – Monolito recoberto com alumina
Interface de corte da cordierita e da alumina**

Na Figura 4.5 tem-se um detalhe com aumento de 3000 vezes da cobertura de alumina sobre a cordierita, onde se observa a formação de placas lamelares de alumina. Estas placas são formadas quando ocorre o aquecimento, que provoca a desidratação da amostra, seguida de uma calcinação a 500 °C. Observa-se também, pelo espectro mostrado na Figura 4.6 que ocorre um aumento significativo do teor de alumínio no monolito, confirmando a eficácia do método de impregnação de alumina.

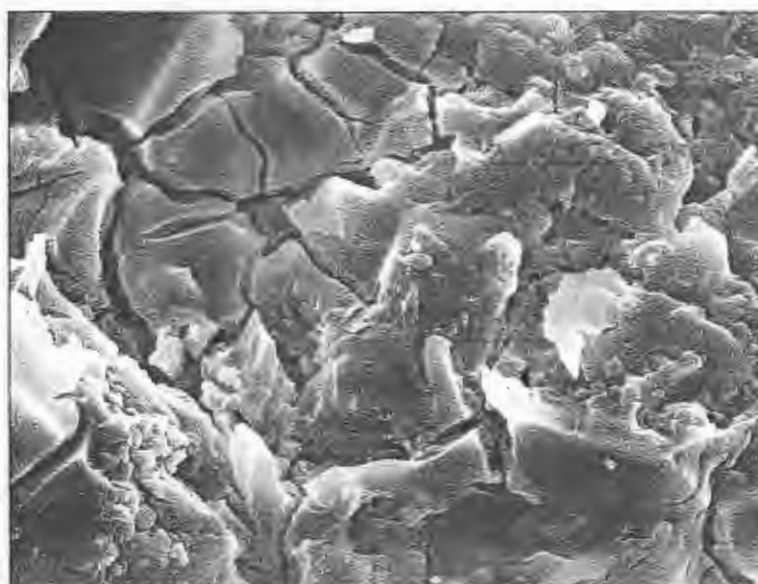


Figura 4.5 – Detalhe da superfície do monolito recoberta com alumina

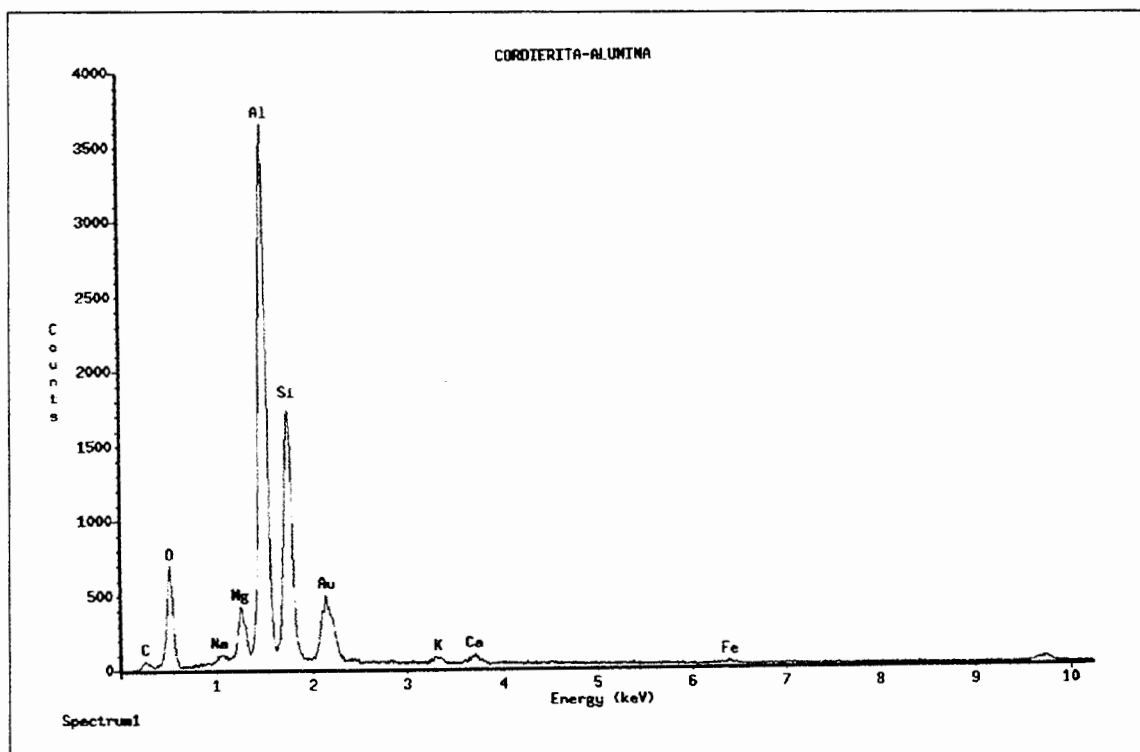


Figura 4.6 - Espectro da composição química do monolito recoberto com alumina

Na Figura 4.7 tem-se uma microscopia do catalisador CuA, ou seja, cobre suportado em alumina comercial. A figura mostra a dispersão de cobre sobre a alumina, onde se observa um grande número de poros sobre a superfície do catalisador, evidenciando o alto valor da área superficial específica, apresentada na Tabela 4.3. No espectro da Figura 4.8, constata-se através da análise semi-quantitativa do catalisador a presença de cobre na referida amostra.

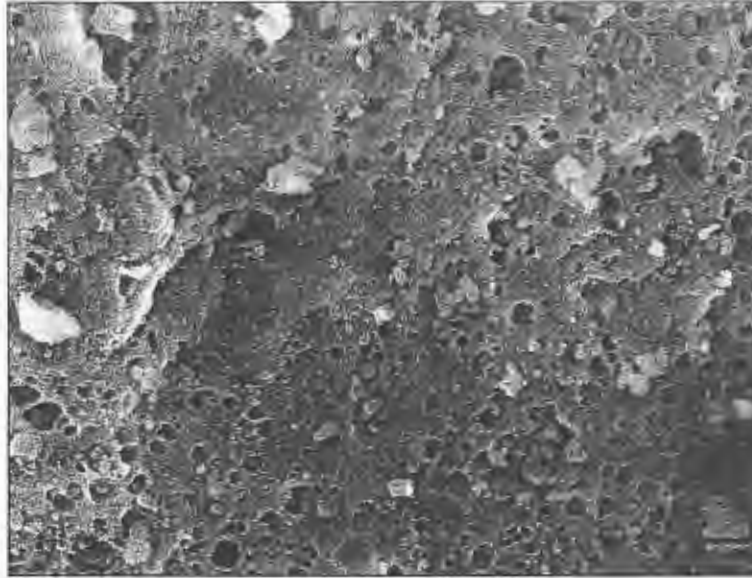


Figura 4.7 - Superfície do catalisador CuA

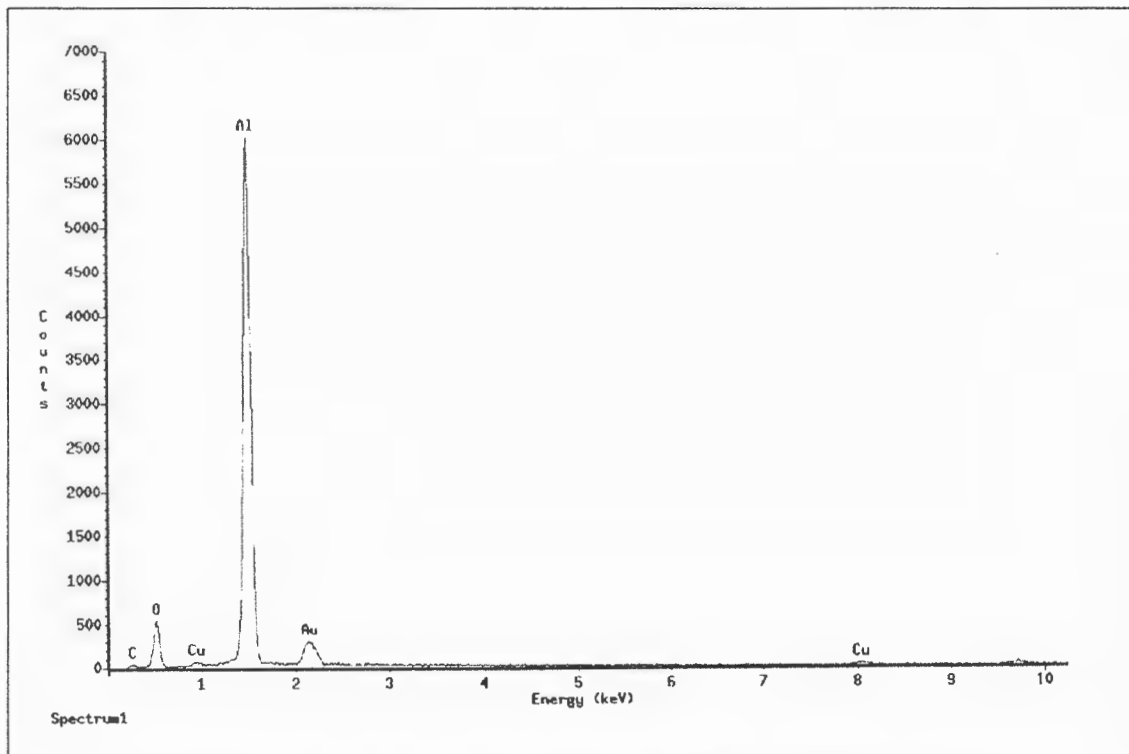


Figura 4.8 – Espectro da composição química do catalisador CuA

A superfície do catalisador de cordierita com impregnação de alumina e de cobre é apresentada na Figura 4.9. Observa-se a predominância das placas lamelares de alumina, porém não se pode observar o cobre metálico sobre a superfície. Isto ocorre, tanto no catalisador CuA e CuCDA, pois o cobre está bem disperso sobre a superfície de

alumina formando um recobrimento uniforme com um tamanho de partícula muito pequeno para ser observado por esta técnica.

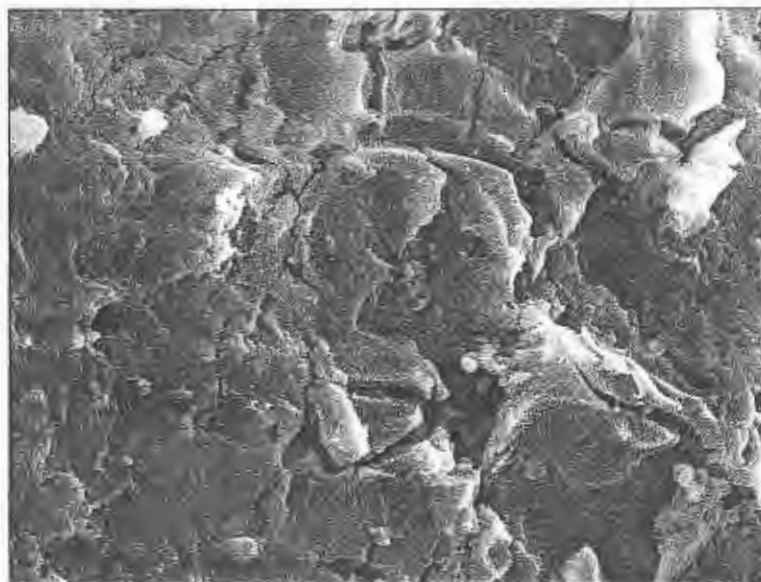


Figura 4.9 – Superfície do catalisador CuCDA

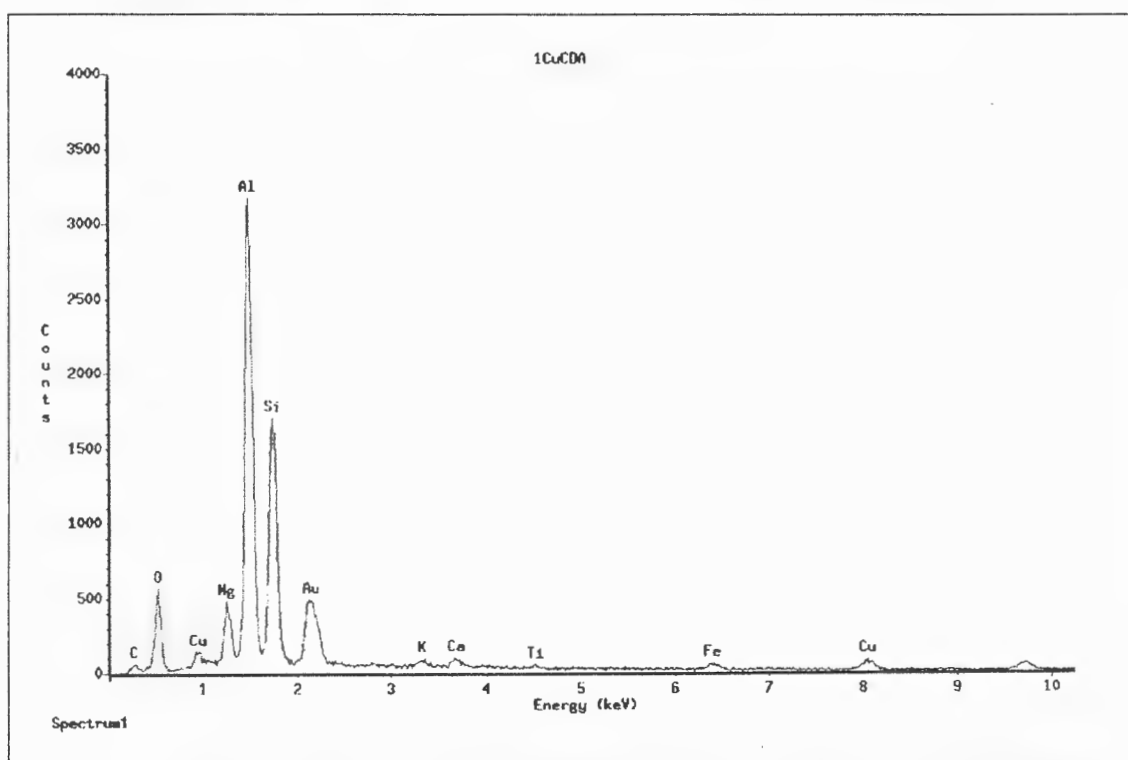


Figura 4.10 – Espectro da composição química do catalisador CuCDA

Na Figura 4.11 é mostrada a superfície do catalisador de cobre suportado em monolito, onde se observam pequenas esferas presas a superfície do catalisador. Nesta

amostra não se realizou a impregnação de alumina sobre o monolito, pois queria se comprovar a influência da dispersão de cobre sobre a alumina e sobre a cordierita. Em testes realizados a temperaturas em torno de 500 °C em uma atmosfera redutora o cobre disperso sofreu sinterização, coalescendo nestas pequenas esferas que aparecem claramente na figura. Acredita-se que isto pode ter ocorrido, pois não há alumina para formar uma camada sobre a superfície, aumentando a área superficial específica de modo que o cobre pudesse ficar uniformemente disperso.



Figura 4.11 – Superfície do monolito impregnado com cobre

Na Figura 4.12 pode-se observar a formação das placas de alumina sobre a superfície do monolito cerâmico de cordierita, mas não aparecem as esferas de metal, corroborando com a idéia de que o recobrimento de alumina além de aumentar a área superficial específica também atua para melhorar a dispersão do metal. Pela Figura 4.13 verifica-se a presença de cobre no catalisador CuMN.

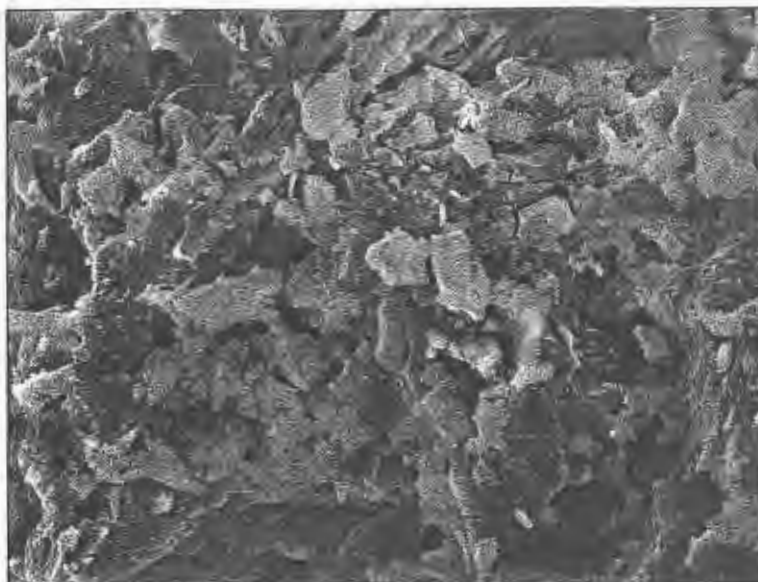


Figura 4.12 – Superfície do catalisador CuMN

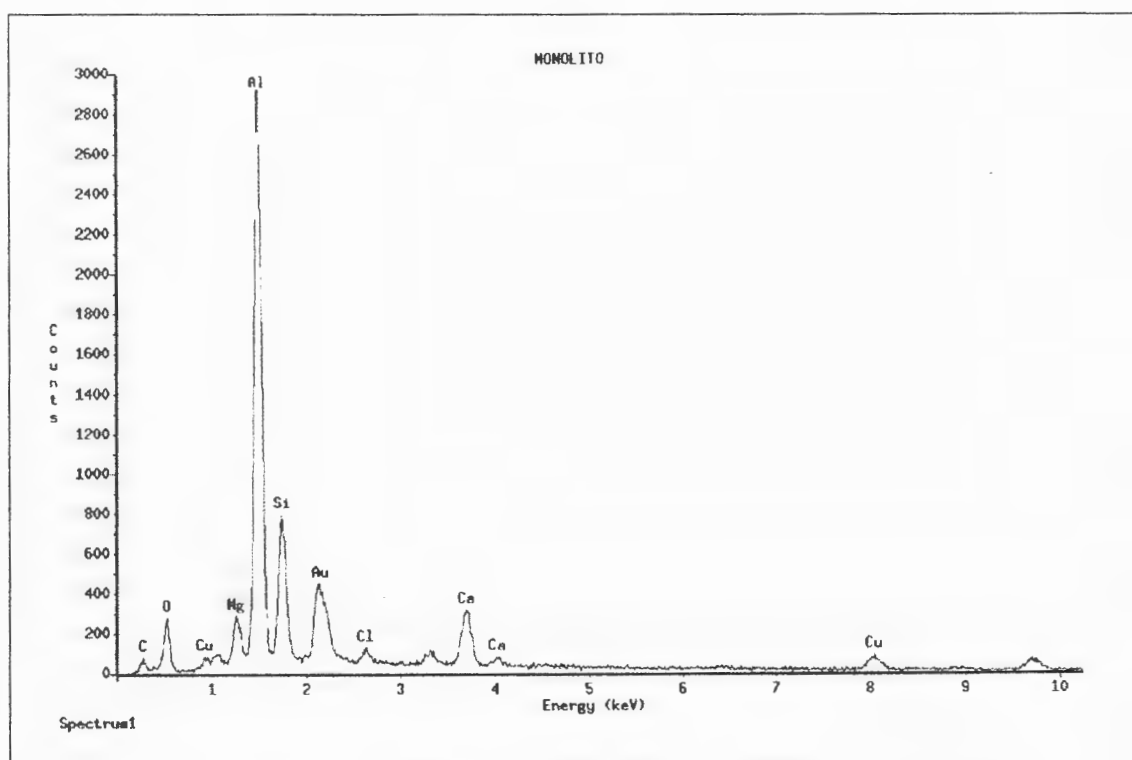


Figura 4.13 – Espectro da composição química do catalisador CuMN

4.5 ATIVIDADE CATALÍTICA

Através do procedimento descrito no item 3.4.5 a ordem de reação foi determinada para os catalisadores CuA, CuCDA e CuMN nas temperaturas de 400, 450 e 500 °C. Nas Figuras 4.14, 4.15 e 4.16 pode-se observar os resultados obtidos e na Tabela 4.3 tem-se as respectivas equações das curvas.

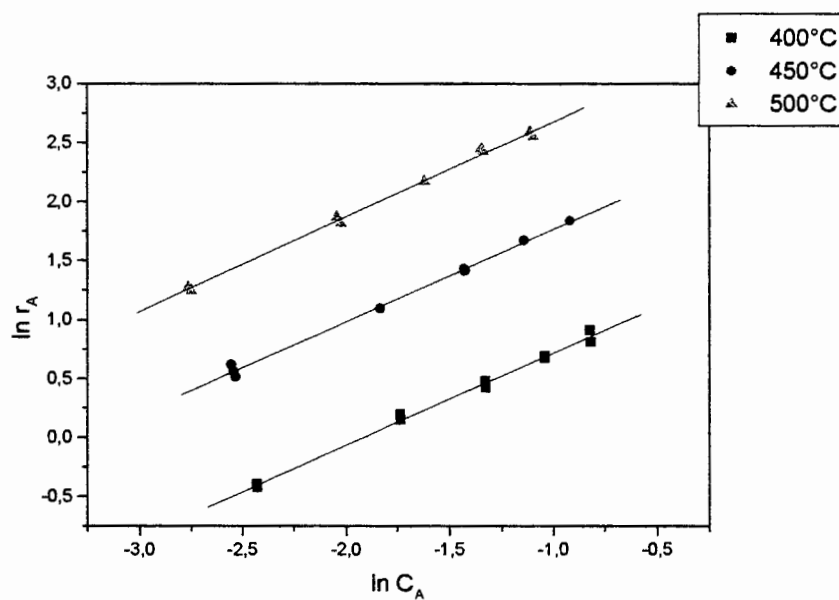


Figura 4.14 – Gráfico do $\ln r_A$ x $\ln C_A$ para o cálculo da ordem de reação para o catalisador CuA

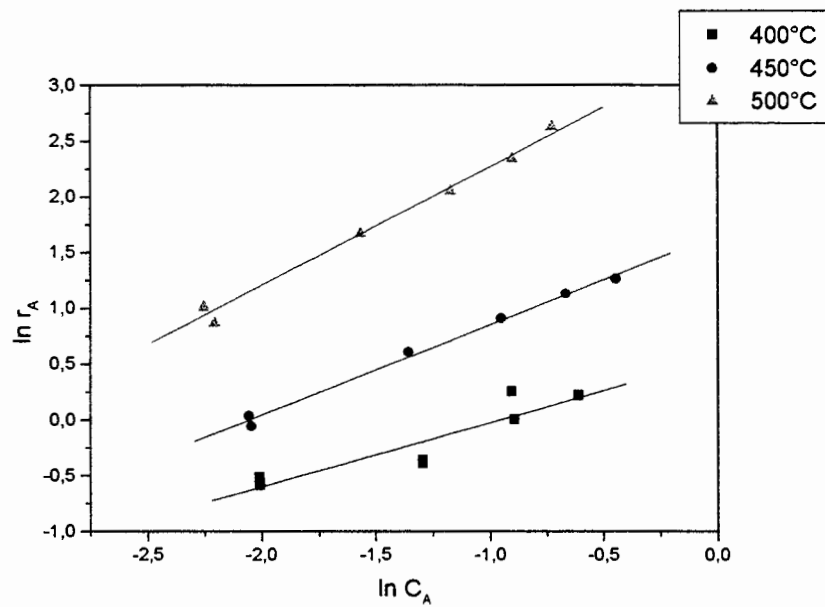


Figura 4.15 – Gráfico do $\ln r_A$ x $\ln C_A$ para o cálculo da ordem de reação para o catalisador CuCDA

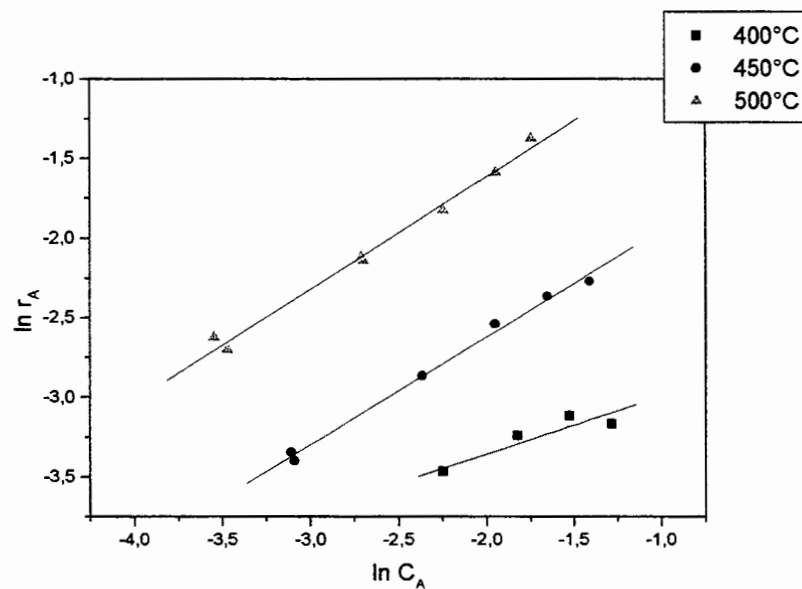


Figura 4.16 – Gráfico do $\ln r_A$ x $\ln C_A$ para o cálculo da ordem de reação para o catalisador CuMN

Tabela 4.3 – Equações das curvas $\ln r_A$ x $\ln C_A$

CAT.	TEMPERATURA (°C)					
	400		450		500	
	Equação	R ²	Equação	R ²	Equação	R ²
CuA	$y = 0,78x + 1,50$	0,99	$y = 0,78x + 2,54$	0,99	$y = 0,80x + 3,47$	0,99
CuCDA	$y = 0,57x + 0,54$	0,87	$y = 0,80x + 1,65$	0,99	$y = 1,06x + 3,33$	0,98
CuMN	$y = 0,36x - 2,63$	0,87	$y = 0,67x - 1,27$	0,99	$y = 0,70x - 0,21$	0,98

Na Tabela 4.4 tem-se o valor das ordens parcial de reação em relação a cada um dos reagentes da reação de oxidação de propano.

Tabela 4.4 – Ordem de reação parcial em relação ao propano (α) e ao oxigênio (β)

CAT.	TEMPERATURA (°C)					
	400		450		500	
	α	β	α	β	α	β
CuA	0,78	0,22	0,78	0,22	0,80	0,20
CuCDA	0,57	0,43	0,80	0,20	1,06	-0,06
CuMN	0,36	0,64	0,67	0,34	0,70	0,30

Pode-se notar que para o catalisador CuA a ordem parcial de reação em relação ao propano segue uma tendência em torno do valor 0,78. Para o catalisador CuCDA não se verificou uma tendência em torno de um único valor. Isto pode ser devido ao fato de que nos cromatogramas obtidos (APÊNDICE B) para as temperaturas de 450 e 500 °C, notou-se a formação de outros compostos, além de CO₂ e H₂. A formação destes subprodutos esta provavelmente relacionada com os sítios ativos ácidos, formados quando se utiliza a solução ácida de nitrato de alumínio para formar o recobrimento de alumina sobre o suporte. Esses sítios ácidos conduzem a formação de produtos parcialmente oxidados (acroleína e ácido acético) indicando a existência de reações paralelas e/ou competitivas. Este fenômeno provavelmente não ocorreria se outros métodos de preparação em meio alcalino fossem empregados. Para os catalisadores

CuA e CuMN não se verificou o aparecimento de subprodutos nas temperaturas estudadas.

Os valores da ordem parcial de reação em relação ao propano para o catalisador CuMN mostram uma tendência em torno do valor 0,68 nas temperaturas de 450 e 500 °C, porém para a temperatura de 400 °C obteve-se um valor abaixo do esperado. Neste ensaio verifica-se de acordo com a Tabela 4.3 que os dados experimentais não mostram um bom coeficiente de correlação linear. Este desvio do valor esperado pode ser devido ao erro na determinação correta do valor da conversão, uma vez que para este intervalo de temperatura a conversão média foi de aproximadamente 5% do valor inicial, comprometendo a qualidade dos resultados obtidos já que este valor é da mesma ordem de grandeza do erro experimental, enquanto que para os demais ensaios este valor foi da ordem de 20%.

Com o intuito de padronizar os valores da ordem de reação para os cálculos posteriores, usou-se um valor de 0,7 para a ordem parcial de reação em relação ao propano (α) e 0,3 para a ordem parcial de reação em relação ao oxigênio (β).

As porcentagens de conversão em função da temperatura para a reação de oxidação de propano obtidos nos ensaios de atividade catalítica (APÊNDICE C) com os catalisadores CuA, CuCDA e CuMN conduzidos nas velocidades espaciais de 10.000, 30.000 e 100.000 h⁻¹ estão representadas nas Figuras 4.17, 4.18 e 4.19.

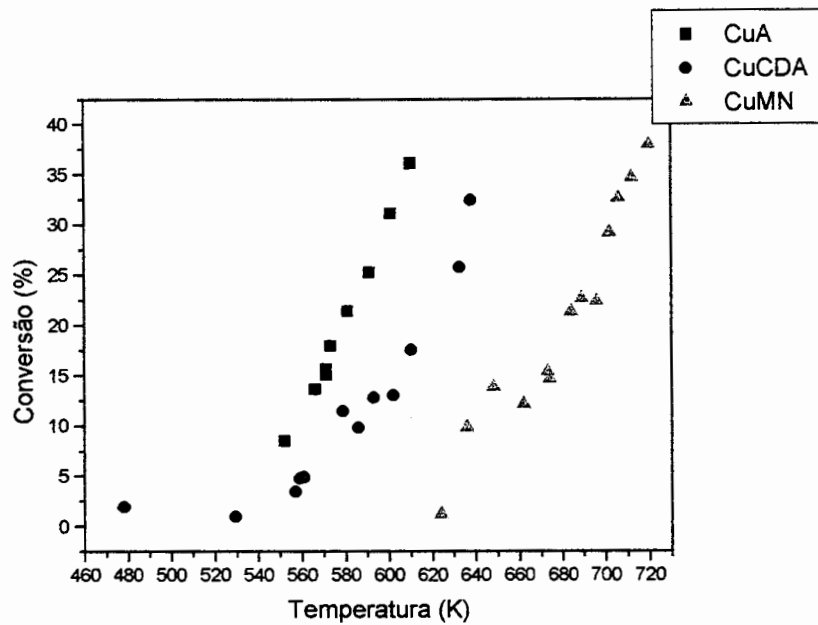


Figura 4.17 – Conversão x Temperatura para velocidade espacial de 10.000 h⁻¹

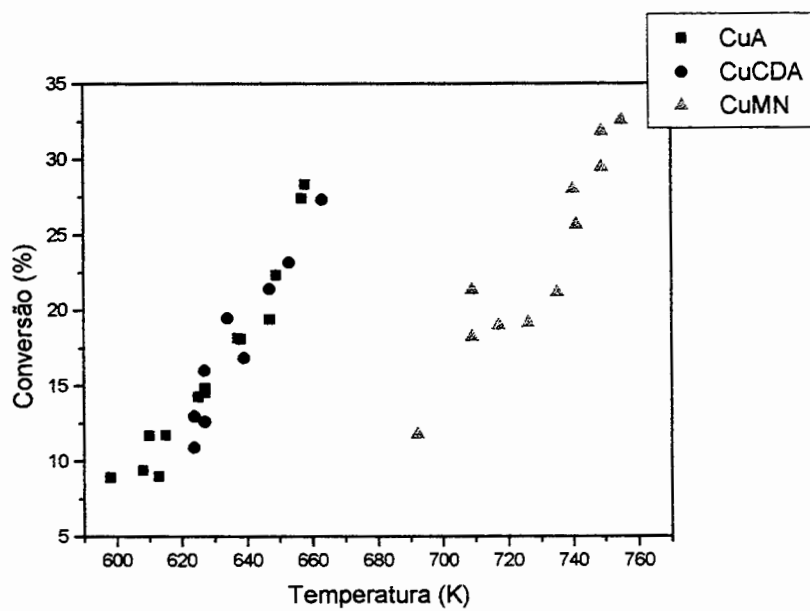


Figura 4.18 – Conversão x Temperatura para velocidade espacial de 30.000 h⁻¹

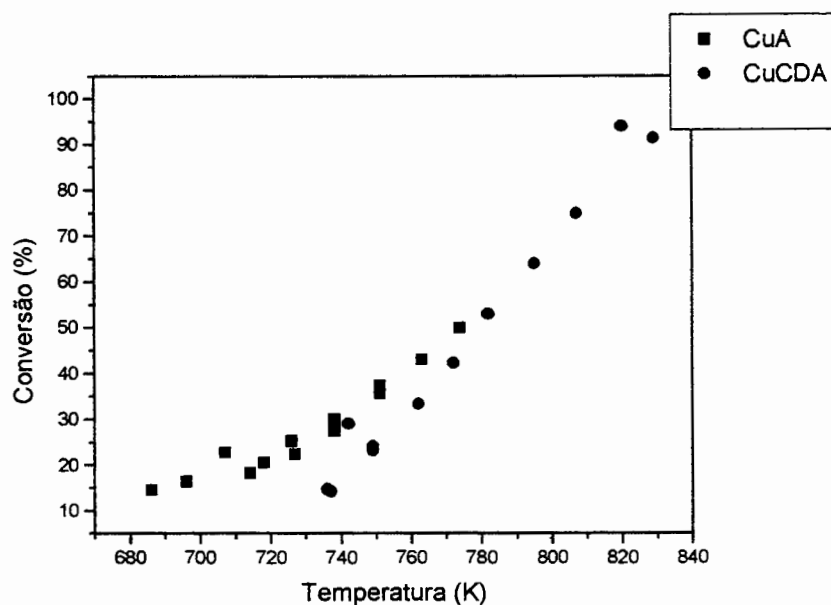


Figura 4.19 – Conversão x Temperatura para velocidade espacial de 100.000 h^{-1}

Destes resultados observa-se que o catalisador preparado na forma de monolito CuMN apresenta temperaturas de isoconversão superiores aos outros dois catalisadores preparados na forma de partículas (CuA e CuCDA). De acordo com os resultados da absorção atômica apresentados na Tabela 4.2 pode-se notar que todos os catalisadores possuem um teor de cobre semelhante, porém devido a forma geométrica do monolito o conteúdo de cobre acessível, ou seja, que efetivamente participa da reação, neste catalisador é menor, pois se limita apenas ao volume dos condutos internos, que representam aproximadamente 75% da área total do monolito, evidenciando uma maior temperatura de conversão. Outra justificativa da menor atividade apresentada pelo catalisador CuMN seria o fato das velocidades espaciais terem o mesmo valor para cada experimento, mas definidas diferentemente. Para os catalisadores em partículas (CuA e CuCDA), tem-se a velocidade espacial definida como:

$$SV = \frac{\text{VolumeGás} / h}{\text{VolumeCat}} \quad (4.1)$$

E para o catalisador em monolito (CuMN) é definida da seguinte maneira:

$$SV = \frac{\text{VolumeGás} / h}{\text{VolumeCanais}} \quad (4.2)$$

Portanto, pode-se concluir que os catalisadores seguem uma seguinte ordem de atividade: CuA > CuCDA > CuMN, em função do teor de cobre acessível, mostrados nas figuras de Conversão x Temperatura. Como se observa, para uma mesma conversão, a temperatura necessária é progressivamente maior na direção do catalisador CuMN, sendo, portanto, este catalisador o menos ativo.

As Figuras 4.20, 4.21 e 4.22, mostradas a seguir, apresentam os resultados da velocidade de reação versus temperatura para os catalisadores CuA, CuCDA e CuMN, respectivamente.

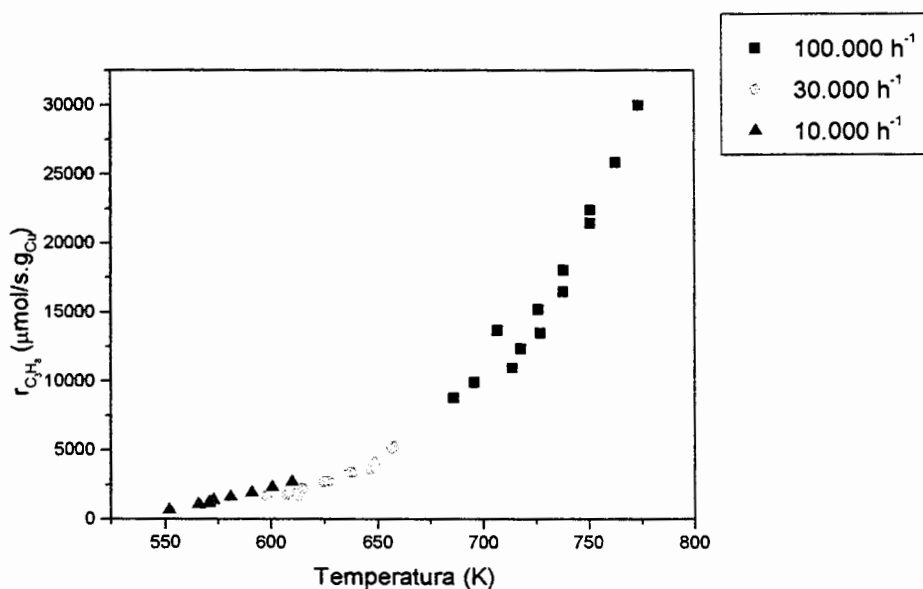


Figura 4.20 – Velocidade de Reação x Temperatura para o catalisador CuA

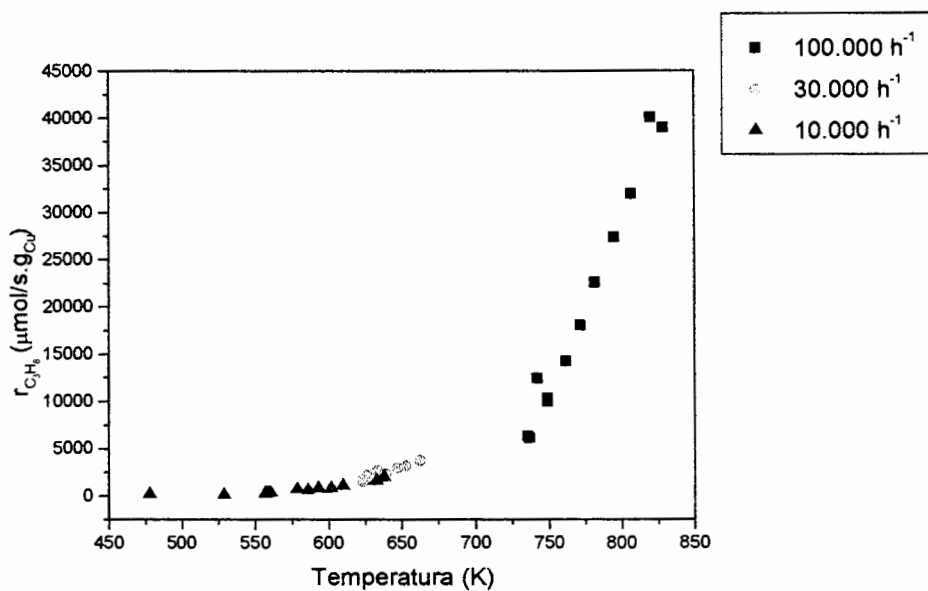


Figura 4.21 – Velocidade de Reação x Temperatura para o catalisador CuCDA

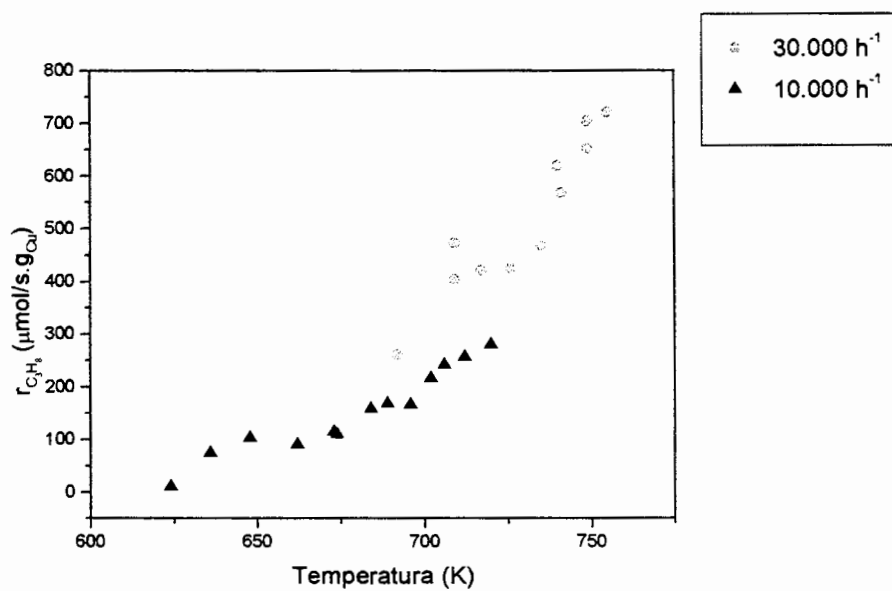


Figura 4.22 – Velocidade de Reação x Temperatura para o catalisador CuMN

Pode-se observar que as curvas apresentam uma continuidade para as diferentes velocidades espaciais, evidenciando um bom ajuste dos dados experimentais às hipóteses cinéticas consideradas.

Conforme se constata para se atingir uma dada conversão de reagentes, à medida que aumenta a velocidade espacial aumenta a temperatura de reação. Isto significa que a taxa de reação aumenta com o aumento destas duas variáveis.

As Figuras 4.23, 4.24 e 4.25 mostram os resultados de energia de ativação obtidos para os catalisadores estudados, nas velocidades espaciais de 10.000, 30.000 e 100.000 h^{-1} , respectivamente.

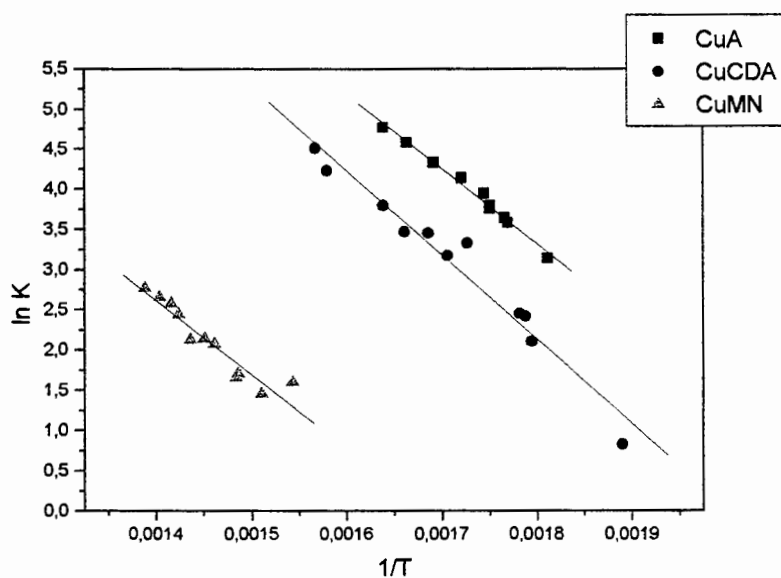


Figura 4.23 – Gráfico de $\ln k \times 1/T$ para o cálculo da energia de ativação na velocidade espacial de 10.000 h^{-1}

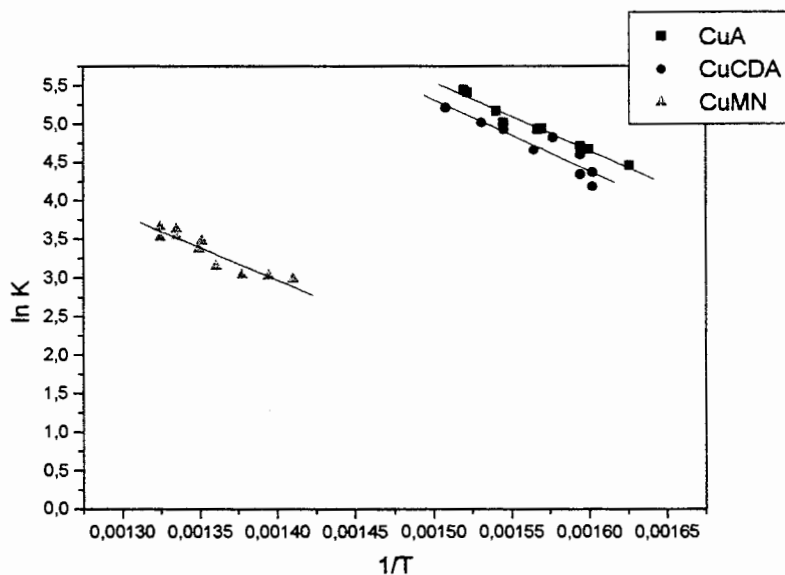


Figura 4.24 – Gráfico de $\ln k \times 1/T$ para o cálculo da energia de ativação na velocidade espacial de 30.000 h^{-1}

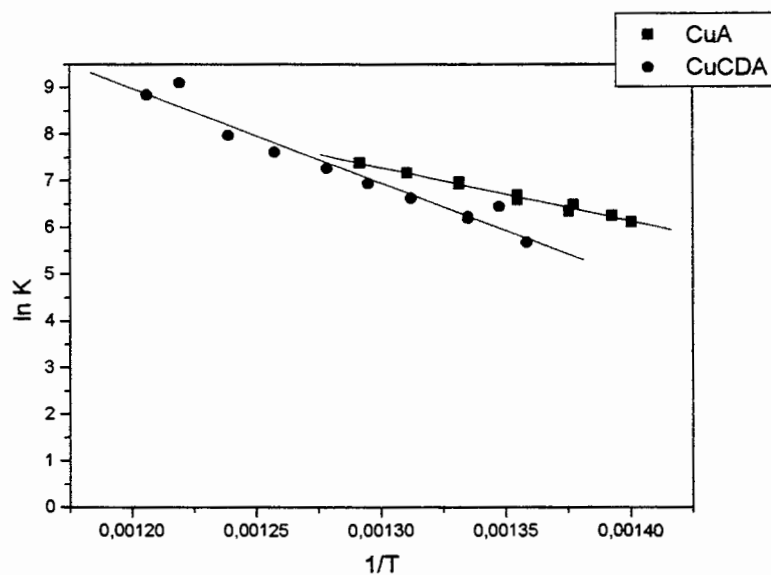


Figura 4.25 – Gráfico de $\ln k \times 1/T$ para o cálculo da energia de ativação na velocidade espacial de 100.000 h^{-1}

Como se observa na Figura 4.25, apenas aparecem os resultados para os catalisadores CuA e CuCDA. Devido a problemas de ordem operacional não foi possível determinar a ordem de reação para o catalisador CuMN na velocidade espacial de 100.000 h^{-1} .

A Tabela 4.5 mostra as equações obtidas a partir dos gráficos $\ln k \times 1/T$, nas velocidades espaciais estudadas. Conforme se constata o coeficiente de correlação linear R^2 é muito bom para o catalisador CuA nas três velocidades espaciais estudadas. Para os demais catalisadores, este coeficiente apresenta valores menores, indicando que os dados experimentais são mais confiáveis para os catalisadores segundo a seqüência CuA > CuCDA > CuMN.

Tabela 4.5 – Equações das curvas $\ln k \times 1/T$

CAT.	VELOCIDADE ESPACIAL (h^{-1})					
	10.000		30.000		100.000	
	Equação	R^2	Equação	R^2	Equação	R^2
CuA	$y = 20,14-9347,85x$	0,98	$Y = 18,97-8949,34x$	0,96	$y = 22,15-11438,37x$	0,98
CuCDA	$y = 21,00-10480,94x$	0,95	$y = 19,30-9319,31x$	0,87	$y = 33,33-20287,62x$	0,95
CuMN	$y = 15,55-9243,70x$	0,90	$y = 14,75-8413,77x$	0,87	-	-

A Tabela 4.6 mostra os valores de energia de ativação aparente e os fatores pré-exponenciais obtidos para os catalisadores CuA, CuCDA e CuMN nas velocidades espaciais de 10.000, 30.000 e 100.000 h^{-1} .

Tabela 4.6 – Energia de Ativação Aparente e Fator Pré-Exponencial

CAT.	VELOCIDADE ESPACIAL (h^{-1})					
	10.000		30.000		100.000	
	Ea (KJ/mol K)	$K_0 (10^6)$	Ea (KJ/mol K)	$K_0 (10^6)$	Ea (KJ/mol K)	K_0
CuA	77,72	561,68	74,41	173,76	95,10	$4,18.10^9$
CuCDA	87,14	1325,16	77,48	240,95	168,67	$299,09.10^{12}$
CuMN	76,85	5,71	69,95	2,55	-	-

Para uma melhor visualização dos resultados de energia de ativação ajustou-se os resultados para o mesmo catalisador nas diferentes velocidades espaciais, obtendo-se uma única equação de ajuste. As equações abaixo representam o ajuste dos dados

experimentais para a velocidade específica de reação, para os catalisadores CuA, CuCDA e CuMN.

$$k_{CuA} = 24,50 \cdot 10^6 \cdot e^{\frac{-63,15 \cdot 10^3}{R \cdot T}} \quad (4.3)$$

$$k_{CuCDA} = 555,84 \cdot 10^6 \cdot e^{\frac{-82,82 \cdot 10^3}{R \cdot T}} \quad (4.4)$$

$$k_{CuMN} = 120,84 \cdot 10^6 \cdot e^{\frac{-93,94 \cdot 10^3}{R \cdot T}} \quad (4.5)$$

Onde a velocidade específica da reação é expressa em (cm³/s.g_{cat}).

Com o ajuste combinado dos dados experimentais para as três velocidades espaciais testadas pode-se observar claramente que a energia de ativação encontra-se na mesma ordem de grandeza para todos os catalisadores testados. Portanto, constata-se que para todas as situações estudadas não ocorrem limitações difusionais sendo o regime cinético o limitante.

A partir dos resultados cinéticos obtidos e através da análise pelo método integral pode-se estimar o volume necessário de catalisador para operar em condições reais. Assim, de acordo com as equações (3.42) na forma diferencial e (3.32) tem-se:

$$dW = F_{A0} \frac{dX_A}{(-r_A)} \quad (4.6)$$

$$dW = F_{A0} \frac{dX_A}{k \cdot C_A^\alpha \cdot C_B^\beta} \quad (4.7)$$

$$dW = F_{A0} \frac{dX_A}{k \cdot C_{A0}^\alpha \cdot (1 - X_A)^\alpha \cdot C_{A0}^\beta (M - \frac{b}{a} X_A)^\beta} \quad (4.8)$$

$$\int dW = \frac{F_{A0}}{k \cdot C_{A0}^{\alpha+\beta}} \int \frac{dX_A}{(1 - X_A)^\alpha \cdot (M - \frac{b}{a} X_A)^\beta} \quad (4.9)$$

Considerando um motor de um automóvel 2.0 com 1500 rpm, chega-se a um fluxo de 50 L/s e considerando que se trabalhe com excesso de oxigênio pode-se tomar

o valor da ordem parcial de reação em relação ao propano (α) sendo igual a 1. Exemplificando com o catalisador CuA para uma velocidade espacial de 100.000 h^{-1} , para uma conversão de 90%, em uma temperatura de $500 \text{ }^\circ\text{C}$ e para uma concentração de poluentes de 100 ppm, tem-se que a massa necessária de catalisador é:

$$W = \frac{F_{A0}}{k \cdot C_{A0}} \ln\left(\frac{1}{1 - X_A}\right) \quad (4.10)$$

$$W = 735 \text{ g de catalisador}$$

Sabendo-se que a densidade do catalisador CuA é $0,5429 \text{ g/cm}^3$ tem-se um volume de catalisador necessário de 1350 cm^3 , que, comparando-se com os catalisadores automotivos industriais representa um valor satisfatório.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

A partir dos resultados obtidos no presente estudo conclui-se que:

1. Utilizando-se um sistema de reação com análise diferencial é possível o levantamento laboratorial de parâmetros cinéticos para o cálculo de reatores heterogêneos em escala industrial.
2. A preparação de monolitos cerâmicos utilizando-se a técnica de conformação de argilo-minerais, precursores da cordierita, por eletroforese apresenta-se como uma técnica viável para a obtenção de estruturas do tipo favo de abelha, para utilizar-se como substrato para catalisadores automotivos.
3. Comparado com os catalisadores em partículas o catalisador em monolito não apresenta limitações de difusão externa. Mesmo tendo o diâmetro do canal do monolito (1,3 mm) superior aos catalisadores comerciais que possuem normalmente 400 cel/in² ($\phi \sim 0,9$ mm). Para trabalhos futuros sugere-se diminuir a espessura da parede do monolito conformado por eletroforese
4. O método de impregnação de alumina utilizado mostrou-se eficiente para formar um recobrimento de alumina sobre a superfície do monolito, aumentando a sua área superficial específica.
5. A estimativa do volume do reator catalítico empregando cobre como metal ativo, utilizando concentrações de poluentes típicas de automóveis exigidas pela legislação mostra-se viável. Porém devido aos altos índices dos níveis de enxofre na gasolina brasileira o catalisador seria facilmente envenenado.
6. Os resultados mostraram que a reação segue uma tendência de primeira ordem sendo que os valores de energia de ativação encontram-se numa faixa de 60-90 kJ/mol.K.

7. Para uma temperatura e uma velocidade espacial a taxa de reação para os catalisadores estudados é dada por: $\text{CuA} > \text{CuCDA} > \text{CuMN}$, em função do teor de cobre acessível.
8. Sugere-se que sejam testadas impregnações utilizando estabilizantes e dispersantes como o lantânio e o óxido de cério visando melhorar a dispersão do metal depositado. Seria interessante utilizar outras técnicas de caracterização como determinação de área metálica, TPR e estudos de dispersão do metal sobre o suporte.
9. Sugere-se ainda a preparação de catalisadores utilizando-se outros tipos de suporte como zeólitas + monolito.

6 APÊNDICE A

Tabelas com os resultados dos experimentos realizados com diferentes concentrações iniciais de propano para os catalisadores CuA, CuCDA e CuMN nas temperaturas de 400, 450 e 500°C para a determinação da ordem da reação.

**Tabela A.1 – Determinação da Ordem da Reação 400°C (O₂ fixo)
Teste Catalítico CuA/Propano**

Tipo de cat: part. (0,5-0,84 mm)		SP (%)				Fluxo (%)						
Nome do cat: 1CuA		He	20	12589,2	282	84,0523966						
m cat. (g): 0,108		O ₂	100	2232,1	50	14,8029076		0,93448827				
ρ cat. (g/cms): 0,5429		C ₃ H ₈	50	156,48	3,505	1,04469382		0,06551173				
V cat. (cms): 0,19893166		CaO (µmol/ml): 0,466401395		FATORES DE RESPOSTA								
m Cu (g): 0,00108		CeO (µmol/ml): 6,652955992		O ₂		40						
T COL (°C): 40 - 145		M (CaO/CaO): 14,26444274		CO ₂		48						
T INJB (°C): 150		VE (h-1): 101192,0358		C ₃ H ₈		65						
DETECTOR: TCD		ε		0,16666667								
T DETA (°C): 180												
T FIL (°C): 220												
$C_3H_8 + 5 O_2 \longrightarrow 3 CO_2 + 4 H_2O$												
Exp.	T1(forno)	T2(fora cat)	T3(dentro cat)	ΔT	Temp (K)	1/T	SP He	O ₂	C ₃ H ₈	CAent µmol/ml	CeO µmol/ml	VE h-1
1	693	477	409	68	682	0,00146628	20	100	10	0,09406644	6,70902702	100346,318
2	690	474	408	66	681	0,00146843	20	100	10	0,09406644	6,70902702	100346,318
3	686	467	401	66	674	0,00148368	20	100	10	0,09406644	6,70902702	100346,318
4	684	465	399	66	672	0,0014881	20	100	10	0,09406644	6,70902702	100346,318
5	686	465	399	66	672	0,0014881	20	100	10	0,09406644	6,70902702	100346,318
6	689	467	401	66	674	0,00148368	20	100	20	0,18773733	6,69492085	100557,748
7	687	467	401	66	674	0,00148368	20	100	20	0,18773733	6,69492085	100557,748
8	687	466	400	66	673	0,00148588	20	100	20	0,18773733	6,69492085	100557,748
9	688	467	401	66	674	0,00148368	20	100	30	0,28101514	6,68087386	100769,177
10	685	468	401	67	674	0,00148368	20	100	30	0,28101514	6,68087386	100769,177
11	690	470	402	68	675	0,00148148	20	100	40	0,37390234	6,6668857	100980,606
12	686	469	401	68	674	0,00148368	20	100	40	0,37390234	6,6668857	100980,606
13	688	471	402	69	675	0,00148148	20	100	50	0,46640139	6,65295599	101192,036
14	685	470	402	68	675	0,00148148	20	100	50	0,46640139	6,65295599	101192,036
15	687	471	403	68	676	0,00147929	20	100	50	0,46640139	6,65295599	101192,036
SAÍDA												
Exp.	Área O ₂	CO ₂	C ₃ H ₈	Fração molar (bs)			Conversão			Média	CA _{saída}	In CA
				O ₂	CO ₂	C ₃ H ₈	X C ₃ H ₈	X O ₂	X CO ₂			
1	67716	571	1277	0,981708873	0,008989367	0,01139276	18,22804009	15,7116633	16,5162368	16,8186467	0,07691997	-2,56498968
2	68363	472	1333	0,982554267	0,006954051	0,01179168	15,25976193	12,7519986	13,5538154	13,855192	0,07971213	-2,5293353
3	68015	390	1327	0,983847978	0,004339549	0,01181247	15,10485271	8,20862122	10,4163231	11,2432657	0,07985785	-2,52750715
4	70247	428	1417	0,982810001	0,004990043	0,01219996	12,21425651	11,8552528	11,9999684	12,0131593	0,08257693	-2,49402497
5	67924	493	1366	0,981909063	0,005939005	0,01215193	12,57288965	15,0114748	14,2328705	13,939078	0,08223957	-2,49811865
6	68101	2532	0,977631743	0	0,02238826	19,28944161	-8,70565187	0	3,52809658	0,15152291	-1,88701847	
7	67120	824	2751	0,965781097	0,009880154	0,02435875	11,5415418	12,1383968	11,855788	11,8785755	0,16606954	-1,79534864
8	67048	880	2734	0,965222245	0,010557058	0,0242207	12,08215827	13,067845	12,7963398	12,638781	0,16505461	-1,80147892
9	68563	1112	4130	0,95047629	0,013232196	0,03629151	11,32404489	10,5608898	10,784477	10,8897372	0,24919286	-1,38952816
10	68469	1045	4272	0,951391433	0,012095116	0,03651345	10,71504587	9,51764691	9,66881135	10,0338347	0,25090424	-1,38268395
11	66537	1531	5568	0,933992962	0,017909124	0,04809791	11,01892657	11,0530814	11,0435107	11,0385062	0,33270232	-1,10050713
12	65941	1381	5499	0,935654066	0,016329475	0,04801846	11,19497911	9,65188795	10,085084	10,3106504	0,33204405	-1,10248763
13	65421	6757	0,940238511	0	0,05976149	10,69483489	-4,02768011	0	2,22239159	0,41652054	-0,87581951	
14	66608	1646	6947	0,92184951	0,018983759	0,05916673	11,77542328	8,63405076	9,47926485	9,95291297	0,41148066	-0,88799327
15	68440	1910	7287	0,918460781	0,021360073	0,06017915	9,933202211	10,8994394	10,6410274	10,491223	0,4200728	-0,86732725
Exp.	CAent/CAO	CA _{saída} /CAO	XAentrada	XA _{saída}	ΔXA	rA	CA med	In CA med	In rA			
						mmol/s.gcat						
1	0,201685598	0,16492227	0,772352345	0,812737969	0,040385624	0,97523804	0,085493209	-2,45831833	-0,02507369			
2	0,201685598	0,17090886	0,772352345	0,806128722	0,03776377	0,81563694	0,086889286	-2,44312054	-0,20378594			
3	0,201685598	0,17122129	0,772352345	0,805784149	0,03431804	0,80731615	0,086962145	-2,44228237	-0,21403993			
4	0,201685598	0,1770512	0,772352345	0,799380833	0,027008488	0,65220496	0,088321686	-2,42676961	-0,42739641			
5	0,201685598	0,17632789	0,772352345	0,800157105	0,02780476	0,67143347	0,088153009	-2,42868123	-0,39834034			
6	0,40252308	0,32487661	0,559913877	0,640445746	0,080531869	1,94469551	0,168630116	-1,774135	0,66510542			
7	0,40252308	0,35606571	0,559913877	0,607861201	0,047947324	1,15783909	0,178903435	-1,73215126	0,14655541			
8	0,40252308	0,3538896	0,559913877	0,610124288	0,050210411	1,21248846	0,176395966	-1,73502401	0,19267482			
9	0,602517786	0,5342884	0,361209672	0,427631812	0,08642214	1,60397169	0,265103996	-1,32763309	0,47248286			
10	0,602517786	0,53795773	0,361209672	0,424024403	0,062814732	1,51685945	0,265969686	-1,32441054	0,41664204			
11	0,80167501	0,71333903	0,174949544	0,256201247	0,081251703	1,98207816	0,35330233	-1,04043113	0,6740042			
12	0,80167501	0,71192766	0,174949544	0,257516786	0,082567242	1,983846	0,352973198	-1,04136315	0,69006544			
13	1	0,89305165	0	0,093092309	0,093092309	2,24800687	0,441460965	-0,81766568	0,81004399			
14	1	0,88224577	0	0,102659135	0,102659135	2,479028	0,438941028	-0,82339021	0,90786655			
15	1	0,90065798	0	0,08636731	0,08636731	2,0656106	0,443237098	-0,81365044	0,73506167			

**Tabela A.2 – Determinação da Ordem da Reação 450°C (O₂ fixo)
Teste Catalítico CuA/Propano**

Tipo de cat: part. (0,5-0,84 mm)		SP (%)	µmol/min	ml/min	Fluxo (%)							
Nome do cat: 1CuA		He	20	12589,2	282	84,0523896						
m cat. (g): 0,108		O ₂	100	2232,1	50	14,9029076	0,93448827					
ρ cat. (g/cm ³): 0,5429		C ₃ H ₈	50	156,48	3,505	1,04469362	0,06551173					
V cat. (cm ³): 0,19893166		CaO (µmol/ml): 0,466401395										
m Cu (g): 0,00108		CeO (µmol/ml): 6,652955992										
		M(CeO/CAO): 14,26444274										
T COL (°C): 40 - 145		VE (h-1): 101192,0368										
T INUB (°C): 150		ε: 0,166666667										
DETECTOR: TCD												
T DETA (°C): 180												
T FIL (°C): 220												
$C_3H_8 + 5 O_2 \longrightarrow 3 CO_2 + 4 H_2O$												
Exp.	T1(forno)	T2(fora cat)	T3(dentro cat)	ΔT	Temp (K)	1/T	SP He	O ₂	C ₃ H ₈	CaO µmol/ml	CeO µmol/ml	VE h-1
1	735	531	459	72	732	0,00136612	20	100	10	0,09406644	6,70902702	100346,318
2	728	533	463	70	736	0,00135597	20	100	10	0,09406644	6,70902702	100346,318
3	722	525	456	69	729	0,00137174	20	100	10	0,09406644	6,70902702	100346,318
4	722	522	454	68	727	0,00137552	20	100	10	0,09406644	6,70902702	100346,318
5	721	517	448	69	721	0,00136696	20	100	10	0,09406644	6,70902702	100346,318
6	723	518	449	69	722	0,00136504	20	100	10	0,09406644	6,70902702	100346,318
7	718	518	450	68	723	0,00136313	20	100	10	0,09406644	6,70902702	100346,318
8	723	522	451	71	724	0,00136122	20	100	20	0,18773733	6,69492085	100557,748
9	721	524	453	71	726	0,00137741	20	100	20	0,18773733	6,69492085	100557,748
10	723	526	453	73	726	0,00137741	20	100	30	0,28101514	6,68087386	100769,177
11	720	524	453	71	726	0,00137741	20	100	30	0,28101514	6,68087386	100769,177
12	723	528	454	74	727	0,00137552	20	100	40	0,37390234	6,66686657	100980,606
13	721	532	458	74	731	0,00136799	20	100	50	0,46640139	6,65295599	101192,036
Exp.	SAÍDA Área O ₂	CO ₂	C ₃ H ₈	Fração molar (bs)			Conversão			Média	CA _{saída}	In CA
1	85094	1245	900	0,98164227	0,011968574	0,00638916	54,8434227	15,9445246	28,5118796	33,0999423	0,04247719	-3,15878814
2	67903	1430	956	0,974456108	0,01710126	0,00844263	39,9529421	40,8060232	40,5335251	40,4308302	0,05648413	-2,87379553
3	67155	1204	1000	0,976463132	0,014588906	0,00894796	36,2597086	33,9145576	34,6643519	34,9462053	0,05995822	-2,81410721
4	68800	1181	1052	0,976834938	0,013973378	0,00919168	34,4743328	32,6334944	33,2219638	33,4432637	0,05163767	-2,78648215
5	68740	1045	1079	0,978158559	0,012391824	0,00944862	32,5892795	28,0582445	29,5078147	30,0517796	0,05341087	-2,75812002
6	68250	1214	1097	0,975881868	0,014465453	0,00965238	31,0899592	35,914546	34,3751996	33,7932469	0,05482119	-2,73612271
7	66991	1080	1052	0,977660835	0,01289129	0,00944787	32,5947304	29,7829047	30,6820233	31,0198861	0,05340574	-2,75820088
8	65720	1964	2202	0,956456501	0,023819315	0,01972118	29,4418413	27,9844681	28,4305777	28,619059	0,132464	-2,02144437
9	65658	1991	2200	0,95612395	0,024161082	0,01971486	29,4655149	28,5483456	28,829201	28,9476872	0,13241956	-2,02177994
10	64398	2747	3314	0,937017773	0,03330833	0,0296739	29,0738819	25,5979825	26,6194488	27,0971044	0,19931313	-1,61287819
11	64347	2705	3335	0,937260826	0,032845718	0,02988336	28,4976577	25,3312278	26,2614989	26,6967931	0,2008324	-1,60478672
12	63756	3579	4452	0,917640455	0,042927139	0,03943241	29,2009929	24,5151996	25,8366744	26,517289	0,26471915	-1,32908584
13	62253	4621	5573	0,895296724	0,055381082	0,04932219	29,0040482	25,8517184	26,7000348	27,1852675	0,3311261	-1,105256
Exp.	CA _{ent} /CAO	CA _{saíd} /CAO	XA _{entra}	XA _{saíd}	ΔXA	rA mmol/s.gcat	CA _{med}	In CA _{med}	In rA			
1	0,201685598	0,09107431	0,772352345	0,885336345	0,122983	2,96981171	0,06827182	-2,68425826	1,08848855			
2	0,201685598	0,12110527	0,772352345	0,861504794	0,089152449	2,15286655	0,07527529	-2,58660338	0,76680023			
3	0,201685598	0,12865469	0,772352345	0,85316524	0,080812895	1,95148176	0,07701233	-2,56378968	0,66568896			
4	0,201685598	0,13215583	0,772352345	0,84914101	0,076788665	1,85430406	0,07785205	-2,55294499	0,61750946			
5	0,201685598	0,13685771	0,772352345	0,844897236	0,072544891	1,75182478	0,07873866	-2,54162106	0,56065797			
6	0,201685598	0,13898155	0,772352345	0,841525687	0,069173342	1,67040811	0,07944382	-2,5327052	0,51305797			
7	0,201685598	0,13994572	0,772352345	0,8449035	0,072557155	1,75212093	0,07873609	-2,54165363	0,56082701			
8	0,40252308	0,28401287	0,559913877	0,683627301	0,123713424	2,98745009	0,16010066	-1,83195252	1,09442021			
9	0,40252308	0,28391758	0,559913877	0,683728654	0,123614777	2,98989758	0,16007844	-1,83209133	1,09523913			
10	0,602517786	0,42734248	0,361209672	0,534582551	0,17337288	4,18663359	0,24016413	-1,42643271	1,43189707			
11	0,602517786	0,43081433	0,361209672	0,531054676	0,169845004	4,10144232	0,24097377	-1,42305719	1,4113367			
12	0,80167501	0,56757795	0,174948544	0,395051622	0,220102078	5,31505758	0,31931074	-1,14159053	1,67054384			
13	1	0,70995551	0	0,259352229	0,259352229	6,26287605	0,39676375	-0,91938614	1,83463651			

**Tabela A.3 – Determinação da Ordem da Reação 500°C (O₂ fixo)
Teste Catalítico CuA/Propano**

Tipo de cat: part. (0,5-0,84 mm)						Fluxo (%)						
Nome do cat:	1CuA	He	20	12589,2	282	84,0523986						
m cat. (g):	0,108	O ₂	100	2232,1	50	14,9029076	0,93448627					
p cat. (g/cm ³):	0,5429	C ₃ H ₈	50	156,48	3,505	1,04469382	0,06551173					
V cat. (cm ³):	0,19893166					FATORES DE RESPOSTA						
mCu (g):	0,00108	CaO (µmol/ml):	0,466401395		O ₂		40					
		CeO (µmol/ml):	6,652955992		CO ₂		48					
		M(CeO/CaO):	14,26444274		C ₃ H ₈		65					
T COL (°C):	40-145	VE (h ⁻¹):	101192,0368									
T INUB (°C):	150	ε	0,168666667									
DETECTOR:	TCD											
T DETA (°C):	180											
T FIL (°C):	220											
C ₃ H ₈ + 5 O ₂ → 3 CO ₂ + 4 H ₂ O												
Exp.	T1 (forno)	T2 (fora cat)	T3 (dentro cat)	ΔT	Temp (K)	1/T	SP		CaO	CeO	VE	
							He	O ₂	µmol/ml	µmol/ml	h ⁻¹	
1	764	587	502	85	775	0,00129032	20	100	10	0,09406644	6,70902702	100346,318
2	760	583	499	84	772	0,00129534	20	100	10	0,09406644	6,70902702	100346,318
3	762	585	500	85	773	0,00129366	20	100	10	0,09406644	6,70902702	100346,318
4	764	591	503	88	776	0,00128866	20	100	20	0,18773733	6,69492085	100557,748
5	764	592	504	88	777	0,001287	20	100	20	0,18773733	6,69492085	100557,748
6	759	594	504	90	777	0,001287	20	100	30	0,28101514	6,69087386	100769,177
7	760	597	506	91	779	0,0012837	20	100	30	0,28101514	6,69087386	100769,177
8	757	603	508	95	781	0,00128041	20	100	40	0,37390234	6,6668857	100980,606
9	758	605	510	95	783	0,00127714	20	100	40	0,37390234	6,6668857	100980,606
10	755	602	504	98	777	0,001287	20	100	50	0,46640139	6,65295599	101192,036
11	760	595	497	98	770	0,0012987	20	100	50	0,46640139	6,65295599	101192,036
Exp.	SAÍDA		Fração molar (bs)			Conversão			In CA			
	Área	Área	C ₃ H ₈	O ₂	CO ₂	C ₃ H ₈	X C ₃ H ₈	X O ₂	X CO ₂	Média	CA _{saída}	In CA
1	66521	2024	535	0,970151169	0,024974003	0,00487483	65,7050664	55,4538287	58,7389937	59,9699296	0,03226002	-3,43392644
2	65361	2057	565	0,969299189	0,025544658	0,00515625	63,6941035	58,3313041	60,0474147	60,6909407	0,03415167	-3,37694391
3	65384	2015	533	0,970216176	0,024916718	0,00486711	65,7801924	55,2339862	58,6074342	59,8672043	0,03220817	-3,43553515
4	64305	3918	1236	0,940577962	0,047756683	0,01166546	59,3087402	54,1016395	55,7002523	56,3702107	0,07639268	-2,57186836
5	62940	3813	1174	0,941652247	0,047538926	0,01080883	62,3969699	52,3710592	55,4579122	56,7419771	0,07059494	-2,66079678
6	60551	5408	1915	0,914168772	0,080039404	0,01779182	59,0755962	49,8865527	52,6077043	53,8596177	0,11500377	-2,16279038
7	60470	5553	1922	0,912337875	0,089817158	0,01784497	58,9464432	51,7788236	53,8925498	54,8726055	0,11536671	-2,15963945
8	57831	7470	2527	0,881421289	0,094877272	0,02370144	59,6072099	52,336199	54,3924446	55,4452842	0,15102999	-1,89027949
9	59472	7772	2528	0,881009773	0,095944421	0,02304581	60,8075603	52,6375585	54,9506745	56,1319277	0,14654149	-1,9204467
10	55722	9100	3233	0,853390143	0,1161398	0,03047006	58,8705204	50,7378785	52,9446617	54,1843535	0,19182847	-1,65115371
11	56457	8803	3411	0,85683404	0,111314426	0,03185153	56,8057456	48,7898594	50,9652548	52,1879533	0,20144461	-1,60224081
Exp.	CA _{entr} /CA ₀	CA _{saíd} /CA ₀	X _{entrada}	X _{saída}	ΔXA	rA	CA _{med}	In CA _{med}	In rA			
						mmol/s.gcat						
1	0,201686598	0,08916794	0,772352345	0,920223728	0,147871383	3,57082006	0,06316323	-2,76203288	1,27279528			
2	0,201686598	0,07322376	0,772352345	0,915602262	0,143249917	3,45922021	0,06410905	-2,74716966	1,24104319			
3	0,201686598	0,06906676	0,772352345	0,920360502	0,147996157	3,57388142	0,06313731	-2,76244345	1,27365224			
4	0,40252308	0,16379171	0,559913877	0,813967552	0,254073675	6,13540874	0,132065	-2,02446102	1,8140767			
5	0,40252308	0,15136092	0,559913877	0,827757398	0,267843522	6,46792504	0,12916613	-2,04665584	1,86686535			
6	0,602517786	0,24657681	0,361209672	0,723682629	0,362472957	8,75305057	0,19800945	-1,61944051	2,16940229			
7	0,602517786	0,24735498	0,361209672	0,722845128	0,361635456	8,73282657	0,19819092	-1,61852446	2,16708909			
8	0,80167501	0,32361891	0,174949544	0,641556405	0,466606861	11,2676916	0,26246697	-1,33763385	2,42193948			
9	0,80167501	0,31419608	0,174949544	0,651678139	0,476726695	11,5121127	0,26022192	-1,34622049	2,44339976			
10	1	0,4112948	0	0,580938825	0,580938825	13,3041524	0,32911493	-1,11134826	2,59907619			
11	1	0,43191254	0	0,529836534	0,529836534	12,7970584	0,333923	-1,09684484	2,54921533			

**Tabela A.4 – Determinação da Ordem da Reação 400°C (O₂ fixo)
Teste Catalítico CuCDA/Propano**

Tipo de cat: part.0,59		Fluxo (%)					0,93448827 0,06651173					
Nome do cat: 1CuCDA		SP (%)	μmol/min	ml/min	Fluxo (%)							
m cat. (g): 0,111		He	12	7563,52	169,2	75,9749444						
ρ cat (g/cm ³): 0,87631		O ₂	100	2232,1	50	22,4512247						
V cat. (cm ³): 0,1266675		C ₃ H ₈	50	156,48	3,505	1,57363085						
m Cu (g): 0,00111		Fatores de Resposta										
T OCL (°C): 40 - 145		CaO (μmol/ml):	0,702633529			O ₂	40					
T INUB (°C): 150		CaO (μmol/ml):	10,02267574			CO ₂	48					
DETECTOR: TCD		M (CaO/CaO):	14,26444274			C ₃ H ₈	65					
T DETA (°C): 180		VE (h ⁻¹):	105491,1452									
T FIL (°C): 220		ε	0,166666667									
$C_3H_8 + 5 O_2 \longrightarrow 3 CO_2 + 4 H_2O$												
Exp.	T1 (forno)	T2 (fora cat)	T3 (dentro cat)	ΔT	Temp (K)	1/T	SP He	O ₂	C ₃ H ₈	CaO μmol/ml	CaO μmol/ml	VE h ⁻¹
1	710	518	450	68	723	0,00138313	12	100	10	0,14231859	10,1504768	104162,943
2	685	435	365	69	639	0,00156495	12	100	10	0,14231859	10,1504768	104162,943
3	710	469	397	72	670	0,00149254	12	100	10	0,14231859	10,1504768	104162,943
4	712	470	400	70	673	0,00148588	12	100	10	0,14231859	10,1504768	104162,943
5	721	471	400	71	673	0,00148588	12	100	10	0,14231859	10,1504768	104162,943
6	719	471	401	70	674	0,00148368	12	100	10	0,14231859	10,1504768	104162,943
7	717	469	368	71	671	0,00149031	12	100	20	0,2837327	10,118222	104494,994
8	718	468	365	73	668	0,00149701	12	100	20	0,2837327	10,118222	104494,994
9	722	474	401	73	674	0,00148368	12	100	30	0,42425091	10,0661714	104827,044
10	727	478	408	70	681	0,00146843	12	100	30	0,42425091	10,0661714	104827,044
11	725	474	404	70	677	0,0014771	12	100	40	0,56388173	10,0543233	105159,095
12	724	473	403	70	676	0,00147929	12	100	40	0,56388173	10,0543233	105159,095
13	727	475	404	71	677	0,0014771	12	100	50	0,70263363	10,0226757	105491,145
14	721	473	403	70	676	0,00147929	12	100	50	0,70263363	10,0226757	105491,145
Exp.	SAÍDA			Fração molar (bs)			Conversão			In CA		
	O ₂	CO ₂	C ₃ H ₈	O ₂	CO ₂	C ₃ H ₈	X C ₃ H ₈	X O ₂	X CO ₂	Média	CA _{saída}	In CA
1	101197	1829	1646	0,975542372	0,014693016	0,00976461	30,26679925	37,0811146	34,9081428	34,0663522	0,09924331	-2,31018079
2	104858	276	2309	0,984499674	0,002159443	0,01334088	3,662358449	5,91340648	5,19464024	4,92346839	0,13710637	-1,96699822
3	106015	792	2157	0,981598697	0,006110976	0,01229033	11,53909284	16,0968444	14,6424976	14,0928115	0,12589632	-2,07229661
4	102100	674	2079	0,982287544	0,005403704	0,01230875	11,40139198	13,6856688	12,6816237	12,9699229	0,12609229	-2,07074119
5	102045	810	2098	0,981097427	0,006489693	0,01241288	10,62289254	17,8477421	15,5440501	14,6715749	0,12720024	-2,06199276
6	101769	786	2087	0,981300363	0,006315791	0,01238385	10,84000863	17,1392111	15,1301739	14,3697979	0,12689124	-2,06442493
7	102418	899	4384	0,967438547	0,007076622	0,02548383	7,117604345	9,23411278	8,5871252	8,31294744	0,26353772	-1,33355875
8	101095	988	4340	0,966692097	0,007872076	0,02553683	6,912371062	10,7022262	9,54482933	9,05314219	0,26412004	-1,33135159
9	103462	1476	6677	0,950929432	0,011305051	0,03776552	7,262224954	10,0445495	9,23137699	8,84605046	0,39344066	-0,93262452
10	100094	1613	6336	0,95022977	0,012760677	0,03700655	9,350435784	10,841207	10,4050221	10,1988883	0,3845816	-0,95559928
11	104771	1752	9058	0,937085603	0,013058432	0,04985997	7,194529182	8,43922286	8,09092655	7,90822686	0,5233131	-0,64757534
12	100001	1542	8639	0,938075377	0,012054148	0,04987047	7,162768047	7,59799173	7,47809139	7,41228372	0,52349219	-0,64723317
13	99399	1890	10988	0,922617713	0,01461909	0,0627632	5,16868704	8,11763286	7,33123265	6,87251752	0,6663166	-0,40569036
14	99023	1815	10940	0,923138098	0,014100223	0,06276168	5,17151334	7,76720201	7,0748474	6,67112092	0,66629674	-0,40602015
Exp.	CA _{ent} /CA _O	CA _{saída} /CA _O	X _{Entrada}	X _{saída}	ΔXA	rA	CA _{med}	In CA _{med}	In rA			
1	0,202550239	0,14124476	0,771408273	0,839004406	0,067596132	1,58820462	0,120780948	-2,11377672	0,46260421			
2	0,202550239	0,19513212	0,771408273	0,779516428	0,008108155	0,19050512	0,13971248	-1,96816968	-1,65807623			
3	0,202550239	0,17917778	0,771408273	0,797020818	0,025612545	0,60177943	0,134107452	-2,00911392	-0,5078643			
4	0,202550239	0,17945669	0,771408273	0,796714031	0,025305758	0,59457131	0,134205439	-2,00838363	-0,51991462			
5	0,202550239	0,18103364	0,771408273	0,794990111	0,023671838	0,55383201	0,134759413	-2,00426421	-0,59089387			
6	0,202550239	0,18059378	0,771408273	0,795463596	0,024055323	0,56519173	0,134604915	-2,00541135	-0,57059027			
7	0,403813202	0,37507138	0,558592307	0,588161531	0,029569225	0,69474359	0,27363521	-1,29595941	-0,36421244			
8	0,403813202	0,37590014	0,558592307	0,587305182	0,028712875	0,67462323	0,273926367	-1,29489594	-0,39360092			
9	0,603901123	0,55995173	0,356973478	0,402486138	0,04251266	0,998856	0,408845886	-0,894417	-0,00114465			
10	0,603901123	0,54734309	0,356973478	0,414815818	0,05484234	1,28854794	0,404416259	-0,90531059	0,25351596			
11	0,802526081	0,74478811	0,17417699	0,227030313	0,052653323	1,24181501	0,543997414	-0,60954635	0,21657403			
12	0,802526081	0,745043	0,17417699	0,226794997	0,052618007	1,23628615	0,543686962	-0,60938164	0,21211184			
13	1	0,94831313	0	0,044632592	0,044632592	1,04866486	0,684475065	-0,37910306	0,04751779			
14	1	0,94828487	0	0,044657179	0,044657179	1,04924255	0,684465135	-0,37911757	0,04806852			

**Tabela A.5 – Determinação da Ordem da Reação 450°C (O₂ fixo)
Teste Catalítico CuCDA/Propano**

Tipo de cat: part.0,59		SP (%)	μmol/min	ml/min	Fluxo (%)							
Nome do cat: 1Cu/CDA		He 12	7553,52	169,2	75,9749444	0,93448827						
m cat. (g): 0,1110		O ₂ 100	2232,1	50	22,4512247	0,06551173						
ρ cat. (g/cm ³): 0,87631		C ₃ H ₈ 50	156,48	3,505	1,57363085							
V cat. (cm ³): 0,1266575		CAO (μmol/ml): 0,702633529				FATORES DE RESPOSTA						
m Cu (g): 0,00111		CAO (μmol/ml): 10,02267574				O ₂	40					
		M (CAO/CAO): 14,26444274				CO ₂	48					
						C ₃ H ₈	65					
T COL (°C): 40 - 145		VE (h-1): 105491,1452										
T INJ (°C): 150		ε 0,166666667										
DETECTOR: TCD												
T DELTA (°C): 180												
T FIL (°C): 220												
$C_3H_8 + 5 O_2 \longrightarrow 3 CO_2 + 4 H_2O$												
Exp.	T1(forno)	T2(fora cat)	T3(dentro cat)	ΔT	Temp (K)	1/T	SP He	O ₂	C ₃ H ₈	CAO μmol/ml	CAO μmol/ml	VE h-1
1	776	531	461	70	734	0,0013524	12	100	10	0,14231859	10,1504768	104162,943
2	774	524	455	69	728	0,00137363	12	100	10	0,14231859	10,1504768	104162,943
3	771	520	451	69	724	0,00138122	12	100	10	0,14231859	10,1504768	104162,943
4	770	521	451	70	724	0,00138122	12	100	10	0,14231859	10,1504768	104162,943
5	771	524	453	71	726	0,00137741	12	100	20	0,2837327	10,118222	104494,994
6	764	523	451	72	724	0,00138122	12	100	30	0,42425091	10,0661714	104827,044
7	764	525	453	72	726	0,00137741	12	100	40	0,56368173	10,0543233	105159,085
8	764	526	453	73	726	0,00137741	12	100	50	0,70263353	10,0226757	105491,145
Exp.	SAIDA Área O ₂	CO ₂	C ₃ H ₈	Fração molar (at)			Conversão X C ₃ H ₈	X O ₂	X CO ₂	Média	CA _{saída}	ln CA
1	101698	1110	1639	0,981341453	0,008925948	0,0097327	30,501549	16,9856992	21,3275355	22,9415946	0,09690921	-2,31355267
2	101745	937	1787	0,981852679	0,007535145	0,01051218	24,01494707	15,2087237	18,0294239	19,0843649	0,10814086	-2,22432069
3	102444	877	1897	0,981807767	0,007004196	0,01118804	19,74847844	15,3658205	16,7678531	17,2940507	0,11421283	-2,16969162
4	102764	773	1941	0,982422734	0,006158226	0,01141904	18,03272814	13,2129671	14,7550208	15,333572	0,11665466	-2,14853729
5	101550	1499	3651	0,96588601	0,011877706	0,02253369	18,6497326	12,4360635	14,3446144	15,1434769	0,23081731	-1,46612876
6	100655	1887	5829	0,95123945	0,014860901	0,03369965	17,83006953	9,69105469	12,0924628	13,204529	0,34860668	-1,05381098
7	99715	2356	7786	0,936557379	0,018440298	0,04500232	17,63960526	8,88723852	11,3651243	12,630656	0,46441522	-0,76697626
8	99274	2799	9829	0,922148471	0,021666411	0,05618512	17,12266486	8,43320393	10,7904005	12,1154231	0,58232394	-0,54072838
Exp.	CA _{ent} /CA ₀	CA _{saída} /CA ₀	X _A entrada	X _A saída	ΔX _A	r _A	CA _{med}	ln CA _{med}	ln r _A			
1	0,202550239	0,14076928	0,771408273	0,839533957	0,068126684	1,60054669	0,120513902	-2,11516073	0,47040773			
2	0,202550239	0,15390791	0,771408273	0,824931514	0,053523241	1,25755506	0,125229722	-2,07760545	0,22916941			
3	0,202550239	0,16254965	0,771408273	0,815360913	0,04395264	1,03268906	0,128265711	-2,0536513	0,03216614			
4	0,202550239	0,1680249	0,771408273	0,811519682	0,040111409	0,94243743	0,129486627	-2,04417767	-0,05926575			
5	0,403813202	0,32850312	0,56692307	0,636640483	0,078048176	1,83378057	0,257275001	-1,35760972	0,60637972			
6	0,603901123	0,49614296	0,358973478	0,465374952	0,105401474	2,47645986	0,386428797	-0,95080765	0,90683006			
7	0,802526081	0,68096365	0,17417689	0,305399667	0,131216977	3,0830079	0,514148476	-0,66524319	1,12990571			
8	1	0,82877335	0	0,150445745	0,150445745	3,53479731	0,642478737	-0,44242156	1,2626596			

**Tabela A.6 – Determinação da Ordem da Reação 500°C (O₂ fixo)
Teste Catalítico CuCDA/Propano**

Tipo de cat		part.0,59		SP (%)		μmol/min		min/min		Fluxo (%)				
Nome do cat	1Cu/CDA	He	12	753,52	169,2	75,9749444					0,93448827			
mcat. (g)	0,1110	O ₂	100	2232,1	50	22,4512247					0,06551173			
ρ cat. (g/cm ³)	0,87631	C ₃ H ₈	50	155,48	3,505	1,57383085								
V cat. (cm ³)	0,1266675	CaO (μmol/lr): 0,702633529		FATORES DE RESPOSTA										
mCu (g)	0,00111	CaO (μmol/lr): 10,02267574		O ₂	40									
T COL (°C)	40 - 145	M(CaO/CaO): 14,26444274		CO ₂	48									
T INUB (°C)	150	VE (h-1): 105491,1452		C ₃ H ₈	65									
DETECTOR	TCD	ε: 0,166666667												
T DETA (°C)	180													
T FIL (°C)	220													
$C_3H_8 + 5 O_2 \longrightarrow 3 CO_2 + 4 H_2O$														
Exp.	T1(forno)	T2(fora cat)	T3(dentro cat)	ΔT	Temp (K)	1/T	SP He	O ₂	C ₃ H ₈	CaO μmol/lr	C ₃ H ₈ μmol/lr	VE h-1		
1	774	550	485	65	758	0,00131926	12	100	10	0,14231859	10,1504768	104162,943		
2	790	565	498	67	771	0,00129702	12	100	10	0,14231859	10,1504768	104162,943		
3	769	569	499	70	772	0,00129634	12	100	10	0,14231859	10,1504768	104162,943		
4	800	568	498	70	771	0,00129702	12	100	10	0,14231859	10,1504768	104162,943		
5	802	570	499	71	772	0,00129634	12	100	20	0,2837327	10,118222	104494,994		
6	797	570	498	72	771	0,00129702	12	100	30	0,42425091	0,0661714	104827,044		
7	798	571	497	74	770	0,0012987	12	100	40	0,55398173	0,0543233	105159,035		
8	801	577	501	76	774	0,00129199	12	100	50	0,70263353	0,0226757	105491,145		
Exp.	SAÍDA Área O ₂	CO ₂	C ₃ H ₈	Fração molar (bs) O ₂ CO ₂ C ₃ H ₈			Conversão X C ₃ H ₈	X O ₂	X CO ₂	Média	CA _{saída}	In CA		
1	104303	864	1746	0,983086668	0,006786213	0,01012712	27,59686929	10,884343	16,2465261	18,2435795	0,10304311	-2,2726078		
2	104723	1293	1344	0,982138046	0,010105266	0,00775669	44,94784952	14,2100748	24,1174596	27,7594613	0,07834944	-2,54657641		
3	104057	1574	1176	0,980815216	0,012363441	0,00682134	51,72504436	18,8323697	29,4410557	33,3328199	0,06870424	-2,67794443		
4	106125	1550	1191	0,981279728	0,011943334	0,00577694	52,04581718	17,2112762	28,4524611	32,5696515	0,06824772	-2,68461131		
5	101860	2763	2320	0,964672928	0,021806003	0,01352107	52,56236135	14,013674	26,0790596	30,8650983	0,13459609	-2,00547691		
6	99593	3927	3393	0,948925	0,031180475	0,01989452	53,93201836	12,3227106	24,9703239	30,4083609	0,19544363	-1,63248224		
7	97420	4921	4285	0,935256748	0,039369042	0,02537421	56,52152565	9,98761679	23,7753488	30,0948304	0,24516717	-1,40581496		
8	94682	6587	4709	0,918548187	0,053306918	0,0281429	62,30146975	10,8412659	25,7515756	32,9647704	0,26488251	-1,3284659		
Exp.	CA _{entr} /CAO	CA _{saíd} /CAO	XA _{entrada}	XA _{saída}	ΔXA	rA	CA _{med}	In CA _{med}	In rA					
1	0,202550239	0,14665271	0,771408273	0,832957311	0,061579038	1,44683001	0,122690851	-2,098169	0,36937496					
2	0,202550239	0,11150826	0,771408273	0,872280655	0,100872381	2,37004658	0,110334016	-2,204243	0,85290961					
3	0,202550239	0,09778104	0,771408273	0,88775142	0,116343146	2,73353987	0,105511412	-2,24899616	1,0059743					
4	0,202550239	0,09713131	0,771408273	0,888485396	0,117077123	2,75078502	0,105283153	-2,25110187	1,0188633					
5	0,403813202	0,19155945	0,558592307	0,783428368	0,224836052	5,28263457	0,209164093	-1,56463477	1,65442466					
6	0,603901123	0,27815999	0,359973478	0,689869251	0,329886772	7,75082968	0,309847374	-1,17167545	2,04779999					
7	0,802526061	0,3489261	0,17417699	0,615291998	0,441115008	10,3642157	0,404524453	-0,90504309	2,33836907					
8	1	0,3768853	0	0,586184225	0,586184225	13,7726888	0,483758021	-0,72617045	2,62268756					

**Tabela A.7 – Determinação da Ordem da Reação 400°C (O₂ fixo)
Teste Catalítico CuMN/Propano**

Tipo de cat: monólito		SP (%)	μmol/min	ml/min	Fluxo (%)									
Nome do cat: MN2		He	33	20772,18	465,3	89,6868766								
m.cat. (g): 8,6455		O ₂	100	2232,1	50	9,63753241								
ρ cat. (g/cm ³):		C ₃ H ₈	50	155,48	3,505	0,67559102								
V cat. (cm ³): 2,88398206	CaO (μmol/ml): 0,301616214					0,93448827								
mCu (g): 0,086455	Ceo (μmol/ml): 4,302387217					0,06551173								
	M(Cao/Cao): 14,26444274													
T COL (°C): 40-145	VE (h ⁻¹): 10793,51376	<table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="2">FATORES DE RESPOSTA</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>O₂</td> <td>40</td> </tr> <tr> <td>CO₂</td> <td>48</td> </tr> <tr> <td>C₃H₈</td> <td>65</td> </tr> </tbody> </table>					FATORES DE RESPOSTA		O ₂	40	CO ₂	48	C ₃ H ₈	65
FATORES DE RESPOSTA														
O ₂	40													
CO ₂	48													
C ₃ H ₈	65													
T INJ (°C): 150	ε: 0,166666667													
DETECTOR: TCD														
T DETA (°C): 180														
T FIL (°C): 220														
$C_3H_8 + 5O_2 \longrightarrow 3CO_2 + 4H_2O$														
Exp.	T1(forno)	T2(fora cat)	T3(dentro cat)	ΔT	Temp (K)	1/T	SP He	O ₂	C ₃ H ₈	CaO μmol/ml	Ceo μmol/ml	VE h ⁻¹		
1	381	443	399	44	672	0,0014881	33	100	10	0,06065105	4,32576681	10735,1778		
2	378	445	401	44	674	0,00148368	33	100	10	0,06065105	4,32576681	10735,1778		
3	379	449	405	44	678	0,00147493	33	100	10	0,06065105	4,32576681	10735,1778		
4	376	446	403	43	676	0,00147929	33	100	20	0,12113752	4,31999912	10749,7618		
5	377	449	406	43	679	0,00147275	33	100	20	0,12113752	4,31999912	10749,7618		
6	377	449	406	43	679	0,00147275	33	100	30	0,1814601	4,31404534	10764,3468		
7	377	451	409	42	682	0,00146628	33	100	40	0,24161944	4,30820639	10778,9298		
8	371	447	405	42	678	0,00147493	33	100	50	0,30161621	4,30238722	10793,5138		
Exp.	SAIDA Área O ₂	CO ₂	C ₃ H ₈	Fração molar (bs)			Conversão X C ₃ H ₈	X O ₂	X CO ₂	Média	CA _{saída}	ln CA		
1	42783	797	693	0,9751416	0,015138175	0,00972023	30,59330226	38,4557658	35,9499939	35,0000207	0,04209589	-3,16780522		
2	43693	766	682	0,976357511	0,014264105	0,00937838	33,10486032	34,2782241	33,9034528	33,7621791	0,0405726	-3,20466228		
3	43449	749	564	0,978135113	0,014051401	0,00781349	44,53506646	28,1429401	33,4048959	35,3608342	0,03364006	-3,3920376		
4	42850	1083	1521	0,968859662	0,020195352	0,02094499	24,76977111	23,9354479	24,1909214	24,2987135	0,09113204	-2,39544599		
5	42807	1194	1925	0,966784944	0,022239377	0,02097568	24,66212603	27,4370484	26,5860816	26,2250863	0,09127465	-2,39385331		
6	42337	1394	2357	0,941758078	0,025840493	0,03240143	21,8526389	20,365305	20,8016167	21,0665202	0,14180528	-1,95329338		
7	41821	1770	3241	0,923395315	0,032567564	0,04403712	19,6749481	19,8450903	19,7974213	19,7724866	0,19408094	-1,63947997		
8	42065	1823	4272	0,910239939	0,032873082	0,05888698	15,87432314	16,3107804	16,1999635	16,1263557	0,25373668	-1,37145824		
Exp.	CA _{ent} /CA ₀	CA _{saída} /CA ₀	X _A entrada	X _A saída	ΔX _A	r _A	CA _{med}	ln CA _{med}	ln r _A					
1	0,20108682	0,13666772	0,773006285	0,840872502	0,067866218	0,02047251	0,051373466	-2,98863346	-3,88867221					
2	0,20108682	0,13451731	0,773006285	0,846504441	0,073498157	0,02217144	0,050511823	-2,98357007	-3,80895026					
3	0,20108682	0,11153267	0,773006285	0,872253207	0,099246923	0,02993881	0,047145554	-3,05451568	-3,50869967					
4	0,401628018	0,30214568	0,56083107	0,664396882	0,103668812	0,03124164	0,106134779	-2,2430455	-3,46600332					
5	0,401628018	0,30261817	0,56083107	0,663897265	0,103066194	0,03109093	0,106206036	-2,24237435	-3,47089915					
6	0,601625812	0,4701547	0,362069162	0,491344021	0,129274859	0,03899703	0,16163319	-1,82242577	-3,24428976					
7	0,801082408	0,64346986	0,175487589	0,321997523	0,146509935	0,04419616	0,217850193	-1,52394764	-3,11911735					
8	1	0,84125677	0	0,139222868	0,139222868	0,04199795	0,277676448	-1,2812987	-3,17013457					

**Tabela A.8 – Determinação da Ordem da Reação 450°C (O₂ fixo)
Teste Catalítico CuMN/Propano**

Tipo de cat: monólito		SP (%)	μmol/min	ml/min	Fluxo (%)	0,93448627 0,06551173								
Nome do cat: MN2		He	20772,18	465,3	89,6865766									
mcat (g): 8,6455		O ₂	2232,1	50	9,63753241									
ρ cat (g/cm ³):		C ₃ H ₈	155,48	3,505	0,67559102									
Vcat (cm ³): 2,88398206		CAO (μmol/ml):	0,301616214											
mCu (g): 0,086455		CEO (μmol/ml):	4,302387217											
		M(C ₃ H ₈ /CAO):	14,26444274											
T OCL (°C): 40-145		VE (h ⁻¹):	10793,51376											
T INJ (°C): 150														
DETECTOR: TCD														
T DETA (°C): 180														
T FIL (°C): 220		ε	0,166666667											
<table border="1" style="margin: auto;"> <thead> <tr> <th colspan="2">FATORES DE RESPOSTA</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>O₂</td> <td>40</td> </tr> <tr> <td>CO₂</td> <td>48</td> </tr> <tr> <td>C₃H₈</td> <td>65</td> </tr> </tbody> </table>							FATORES DE RESPOSTA		O ₂	40	CO ₂	48	C ₃ H ₈	65
FATORES DE RESPOSTA														
O ₂	40													
CO ₂	48													
C ₃ H ₈	65													
$C_3H_8 + 5 O_2 \longrightarrow 3 CO_2 + 4 H_2O$														
Exp.	T1(forno)	T2(fora cat)	T3(dentro cat)	ΔT	Temp (K)	1/T	SP He	O ₂	C ₃ H ₈	CAO μmol/ml	CEO μmol/ml	VE h ⁻¹		
1	384	485	449	36	722	0,00138504	33	100	10	0,06065105	4,32576681	10735,1778		
2	384	486	449	37	722	0,00138504	33	100	10	0,06065105	4,32576681	10735,1778		
3	402	488	446	42	719	0,00139082	33	100	10	0,06065105	4,32576681	10735,1778		
4	411	493	450	43	723	0,00138313	33	100	10	0,06065105	4,32576681	10735,1778		
5	410	493	450	43	723	0,00138313	33	100	20	0,12113752	4,31999812	10749,7618		
6	411	492	452	40	725	0,00137931	33	100	30	0,1814601	4,31404534	10764,3468		
7	410	486	453	43	726	0,00137741	33	100	40	0,24161944	4,30820839	10778,9298		
8	407	486	452	43	725	0,00137931	33	100	50	0,30161621	4,30238722	10793,5138		
Exp.	SAÍDA Área O ₂	CO ₂	C ₃ H ₈	Fração molar (bs)			Conversão X C ₃ H ₈	X O ₂	X CO ₂	Média	CA _{saída}	In CA		
1	43246	1184	531	0,970523956	0,02214271	0,00733333	48,02014776	54,1925644	52,2239471	51,4788864	0,03152632	-3,45933241		
2	43229	1193	462	0,971275064	0,022337072	0,00638786	54,85272893	51,6472045	52,6723377	53,0574237	0,02738229	-3,59766876		
3	44471	1264	531	0,969900941	0,022972912	0,00712675	49,51645829	56,3017062	54,1380198	53,3187281	0,0305188	-3,48614122		
4	43944	1324	498	0,968915614	0,024327255	0,00657513	52,18887313	59,6244946	57,2538684	56,3657454	0,02899795	-3,5405302		
5	41717	2248	1131	0,941983607	0,042300484	0,01571991	44,4809107	51,8362328	49,5948663	48,6373363	0,05725445	-2,6992721		
6	40861	3139	1742	0,916844863	0,058983137	0,024172	43,25262212	47,1263668	45,9954585	45,4581488	0,10297385	-2,27328022		
7	39030	3843	2382	0,893043005	0,073276207	0,03368074	40,68866118	43,6890195	42,8541919	42,4119242	0,14330797	-1,94275934		
8	37892	4682	3134	0,868651927	0,089237489	0,04411058	37,64993365	43,1443727	41,6854468	40,8265844	0,18805791	-1,67100538		
Exp.	CA _{entr} /CA ₀	CA _{saída} /CA ₀	XA _{entrada}	XA _{saída}	ΔXA	rA	CA _{med}	In CA _{med}	In rA					
1	0,20108682	0,10452463	0,773006285	0,880142605	0,10713632	0,03231872	0,046086684	-3,07718782	-3,43210855					
2	0,20108682	0,09078521	0,773006285	0,866662635	0,12265635	0,03700049	0,044016669	-3,12318689	-3,29682404					
3	0,20108682	0,10151575	0,773006285	0,883636458	0,110529173	0,03334221	0,04563492	-3,06708206	-3,40093109					
4	0,20108682	0,09614187	0,773006285	0,889603435	0,116597151	0,03517268	0,044824497	-3,10500049	-3,34748575					
5	0,401628018	0,22296022	0,56083107	0,74917781	0,18834674	0,05681664	0,094195986	-2,36237771	-2,86792596					
6	0,601629812	0,34140687	0,362069162	0,623135976	0,261066814	0,07875337	0,142216974	-1,9504014	-2,54143422					
7	0,801082408	0,4751335	0,175487589	0,48635275	0,310865161	0,09377553	0,192463705	-1,64784768	-2,36685134					
8	1	0,62350066	0	0,341057718	0,341057718	0,10288341	0,244837062	-1,40716234	-2,27415887					

**Tabela A.9 – Determinação da Ordem da Reação 500°C (O₂ fixo)
Teste Catalítico CuMN/Propano**

Tubo de cat: monólito		SP (%)	µmol/min	ml/min	Fluxo (%)							
Nome do cat: MN2		He	33	20772,18	465,3	89,5666668	0,92240264					
m cat (g): 8,6455		O ₂	100	2232,1	50	9,62462792	0,07759736					
p cat (g/cm ³):		C ₃ H ₈	60	187,776	4,206	0,80961529						
V cat (cm ³): 2,88398206		CAO (µmol/ml):	0,361451071									
mCu (g): 0,086455		CO ₂ (µmol/ml):	4,296581753									
T COL (°C): 40 - 145		M (CAO/CAO):	11,88703562									
T INUB (°C): 150		VE (h ⁻¹):	10808,09776									
DETECTOR: TCD		ε	0,166666667									
T DETA (°C): 180												
T FIL (°C): 220												
C ₃ H ₈ + 5 O ₂ → 3 CO ₂ + 4 H ₂ O												
Exp.	T1(forno)	T2(fora cat)	T3(dentro cat)	ΔT	Temp (K)	1/T	SP He	O ₂	C ₃ H ₈	CAO µmol/ml	CO ₂ µmol/ml	VE h ⁻¹
1	443	541	501	40	774	0,00129199	33	100	10	0,06065105	4,32576681	10735,1778
2	451	538	501	37	774	0,00129199	33	100	10	0,06065105	4,32576681	10735,1778
3	454	540	500	40	773	0,00129366	33	100	20	0,12113752	4,31999812	10749,7618
4	452	544	502	42	775	0,00129032	33	100	20	0,12113752	4,31999812	10749,7618
5	450	543	501	42	774	0,00129199	33	100	30	0,1814601	4,31404534	10764,3468
6	448	546	505	41	776	0,00129535	33	100	40	0,24161944	4,30520639	10778,9298
7	451	554	512	42	785	0,00127389	33	100	50	0,30161621	4,30238722	10793,5138
8	442	550	506	44	779	0,0012837	33	100	60	0,36145107	4,29658175	10808,0978
Exp.	SAÍDA Área O ₂	CO ₂	C ₃ H ₈	Fração molar (bs)			Conversão X C ₃ H ₈	X O ₂	X CO ₂	Média	C _{Assida}	In CA
1	42702	2547	139	0,950834189	0,047261149	0,00190466	86,72068019	119,01208	108,792886	104,841768	-0,00293668	#NÚM
2	42148	2283	141	0,954929943	0,043104162	0,00196589	86,29113105	105,824069	99,6189654	97,2447184	0,00167111	-6,39426895
3	39572	4124	362	0,915547781	0,079311165	0,00514105	82,42366059	93,0217507	89,7990988	88,4148034	0,01403402	-4,26527089
4	39642	4215	374	0,913733233	0,080961808	0,00530496	81,85412866	95,7426461	91,5280404	89,7082717	0,01246714	-4,38465863
5	37313	5795	638	0,877235011	0,113534534	0,00923045	79,3291375	86,1965512	84,1977371	83,2411419	0,03041084	-3,49295271
6	34852	7563	874	0,836932808	0,151166835	0,01290036	78,75584988	83,8405706	82,4252133	81,6738778	0,04427947	-3,11723404
7	32403	9806	970	0,78702329	0,198478288	0,01449842	81,40991274	85,298613	84,26409	83,6575386	0,04929151	-3,01000335
8	30350	11219	1433	0,747886706	0,230382783	0,02173051	77,01664608	81,5934571	80,4343486	79,6814839	0,07344149	-2,61128619
Exp.	C _{Entr} /CAO	C _{Assid} /CAO	X _{Entrada}	X _{Assida}	ΔXA	rA	CA _{med}	In CA _{med}	In rA			
1	0,16779677	-0,00812443	0,808660882	1,009491351	0,199930669	0,07237326	0,028857231	-3,54539467	-2,62691838			
2	0,16779677	0,00462333	0,808660882	0,99461027	0,185049588	0,06998643	0,031161076	-3,46868652	-2,7032652			
3	0,336142242	0,03882689	0,629885396	0,95499321	0,325307814	0,11775876	0,067585771	-2,6943578	-2,13911718			
4	0,336142242	0,03449193	0,629885396	0,959999423	0,330304028	0,11956735	0,066802333	-2,70601727	-2,12387561			
5	0,502032265	0,08413487	0,469518863	0,803200022	0,443681168	0,16030894	0,10599537	-2,24492609	-1,82878282			
6	0,66847068	0,12250475	0,296295668	0,859937507	0,561641839	0,20330973	0,142949459	-1,94526415	-1,59302468			
7	0,834459318	0,13637119	0,145328847	0,844436017	0,69910717	0,25307105	0,175453864	-1,74037915	-1,37408498			
8	1	0,20318516	0	0,770715191	0,770715191	0,27899257	0,217446282	-1,52580344	-1,27657013			

7 APÊNDICE B

Cromatogramas dos testes catalíticos obtidos para os catalisadores CuA, CuCDA e CuMN utilizando-se uma coluna Porapak-N operando com variação de temperatura de 40-145 °C com detector de condutividade térmica a 180 °C.

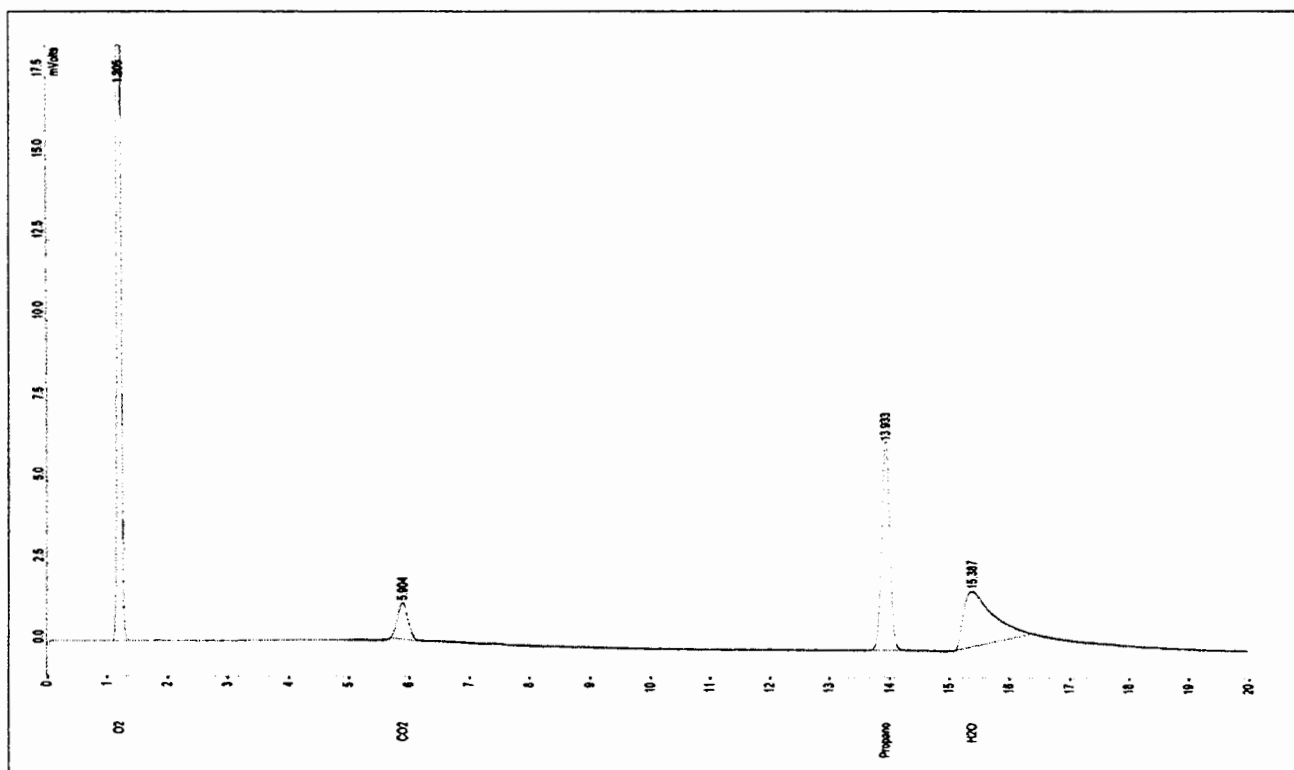


Figura B.1 – Cromatograma do Catalisador CuA – Temperatura de 400 °C

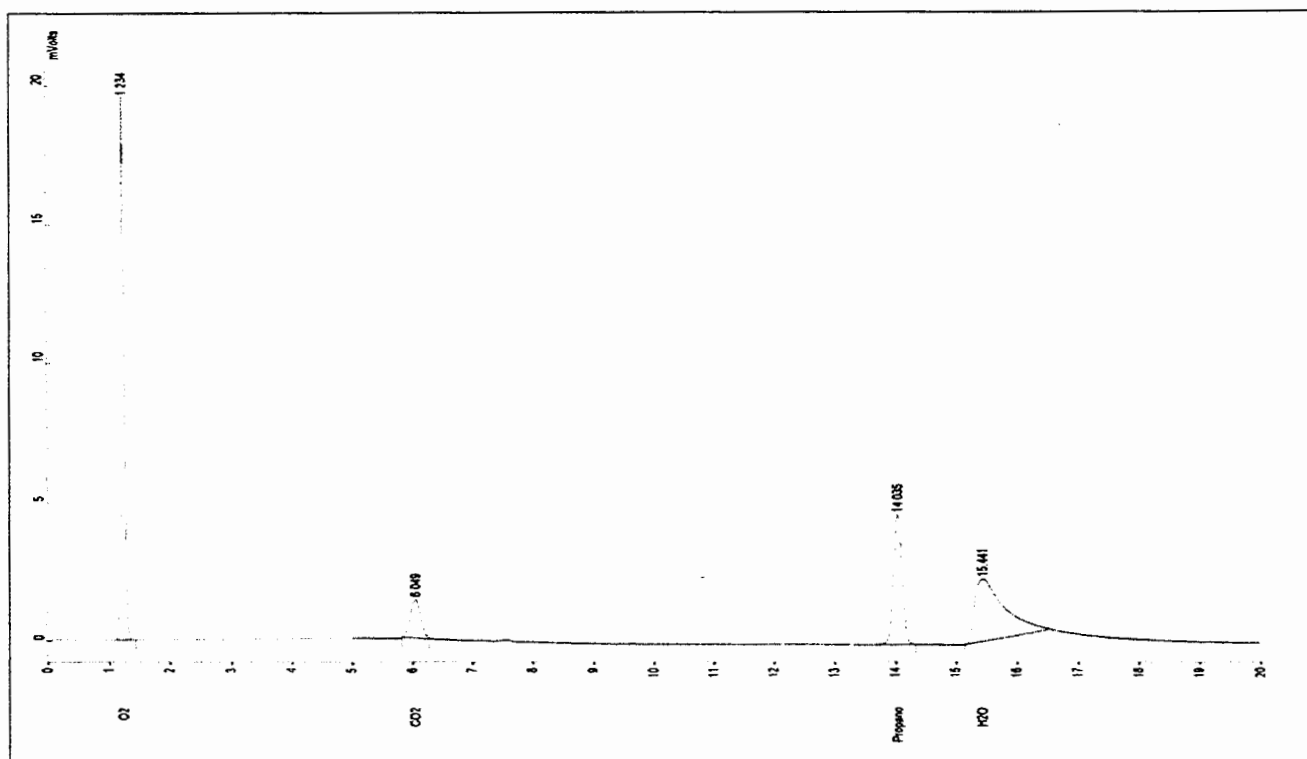


Figura B.2 – Cromatograma do Catalisador CuA – Temperatura de 450 °C

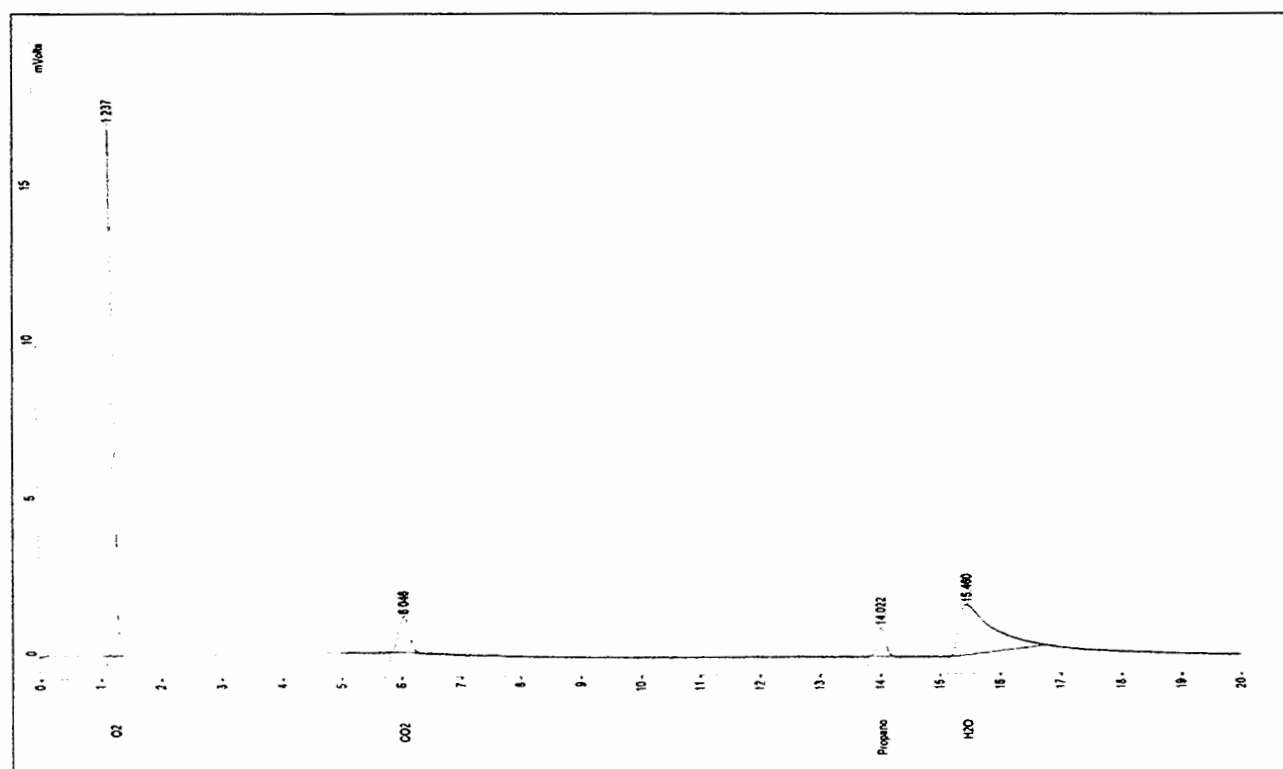


Figura B.3 – Cromatograma do Catalisador CuA – Temperatura de 500 °C

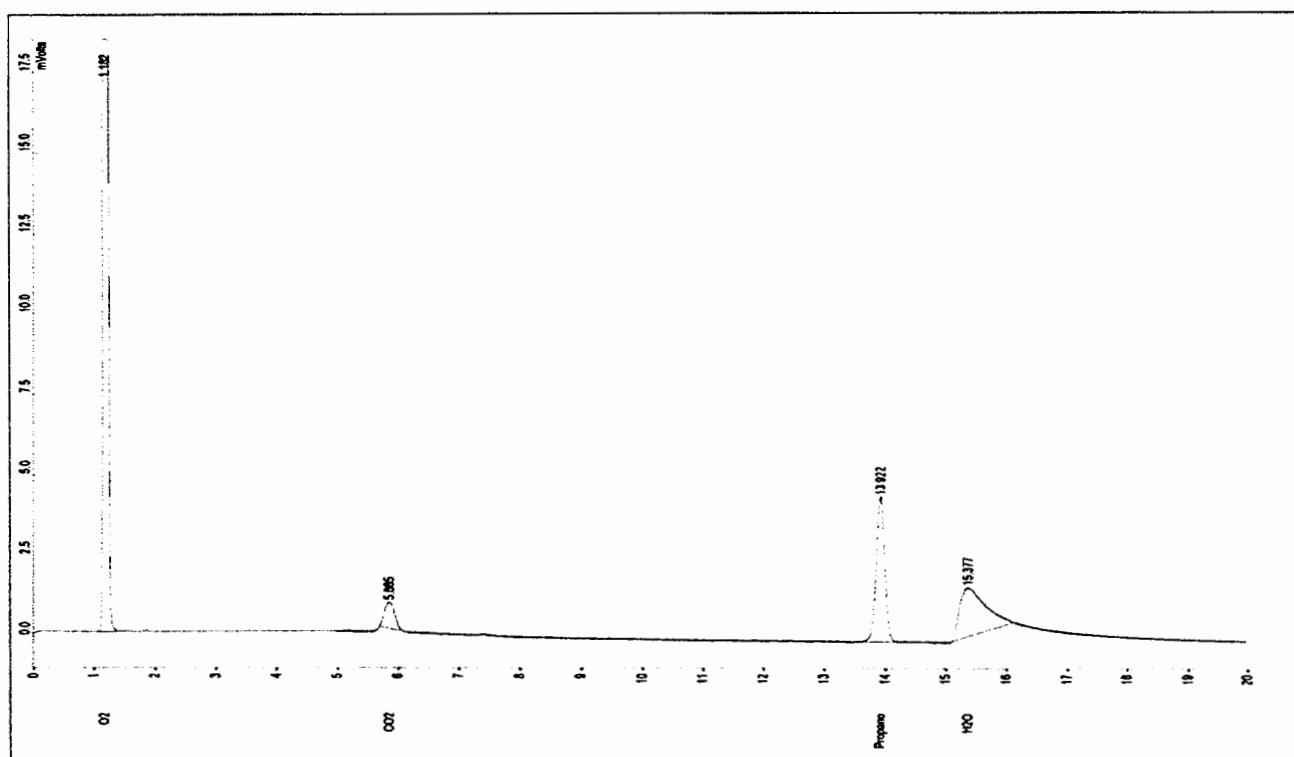


Figura B.4 – Cromatograma do Catalisador CuCDA – Temperatura de 400 °C

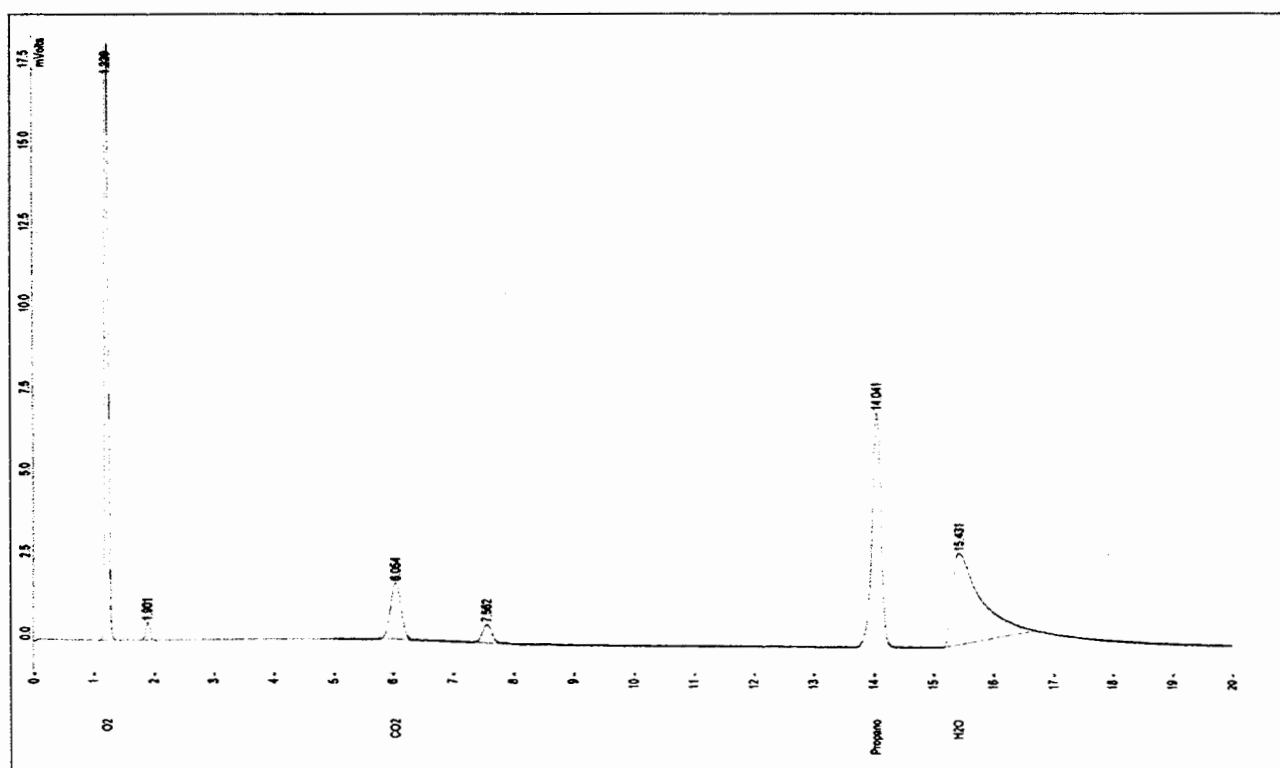


Figura B.5 – Cromatograma do Catalisador CuCDA – Temperatura de 450 °C

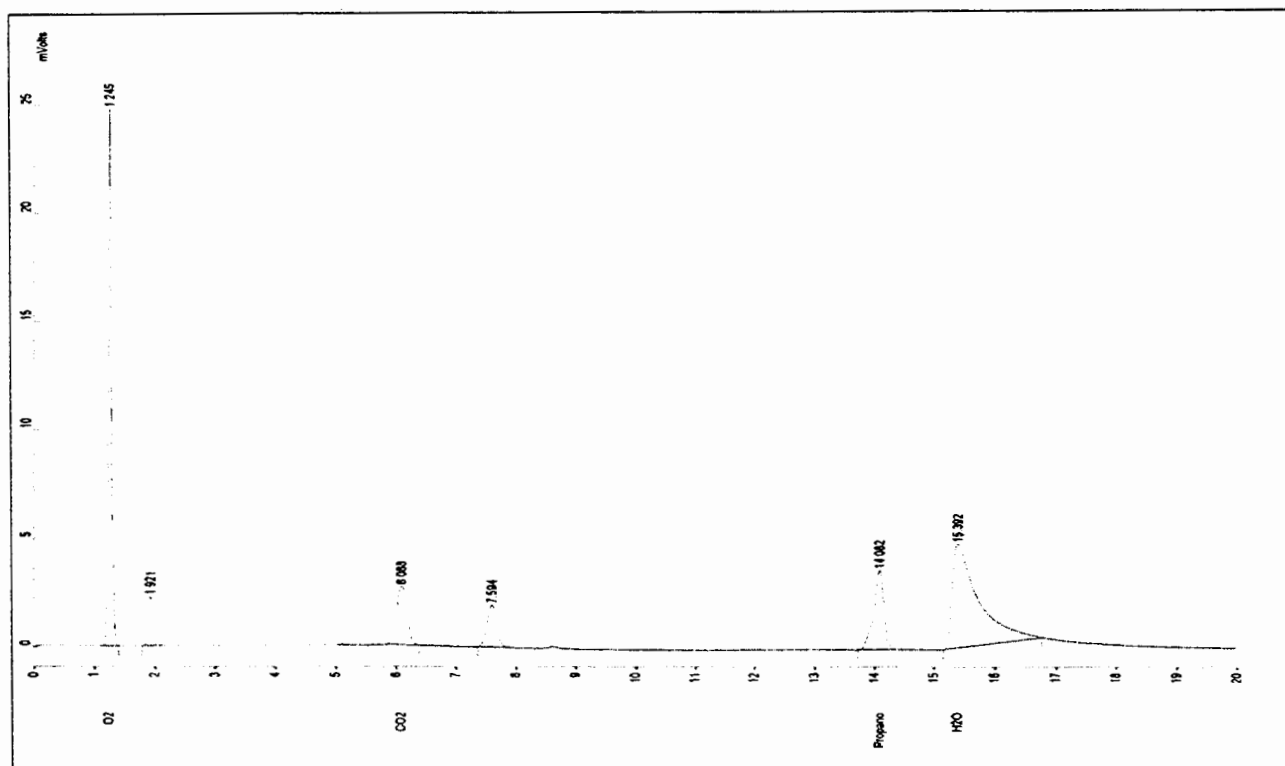


Figura B.6 – Cromatograma do Catalisador CuCDA – Temperatura de 500 °C

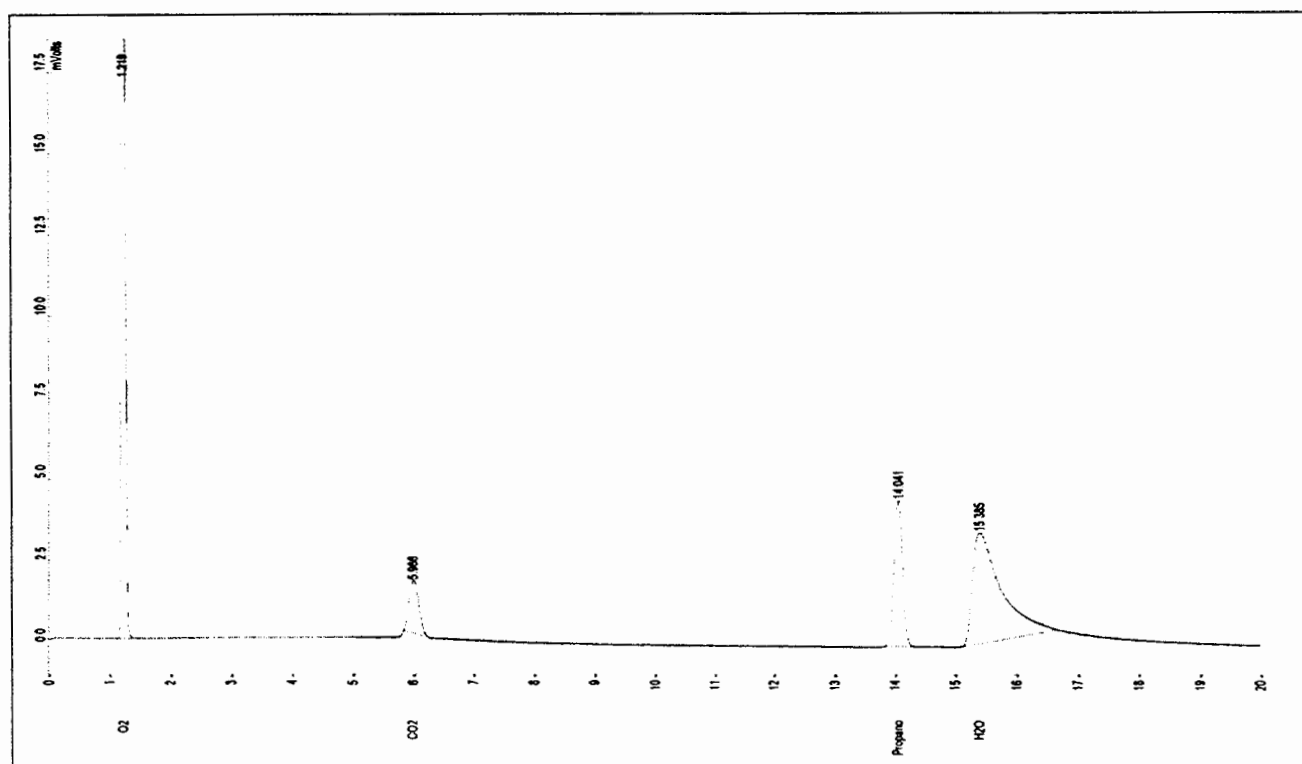


Figura B.7 – Cromatograma do Catalisador CuMN – Temperatura de 400 °C

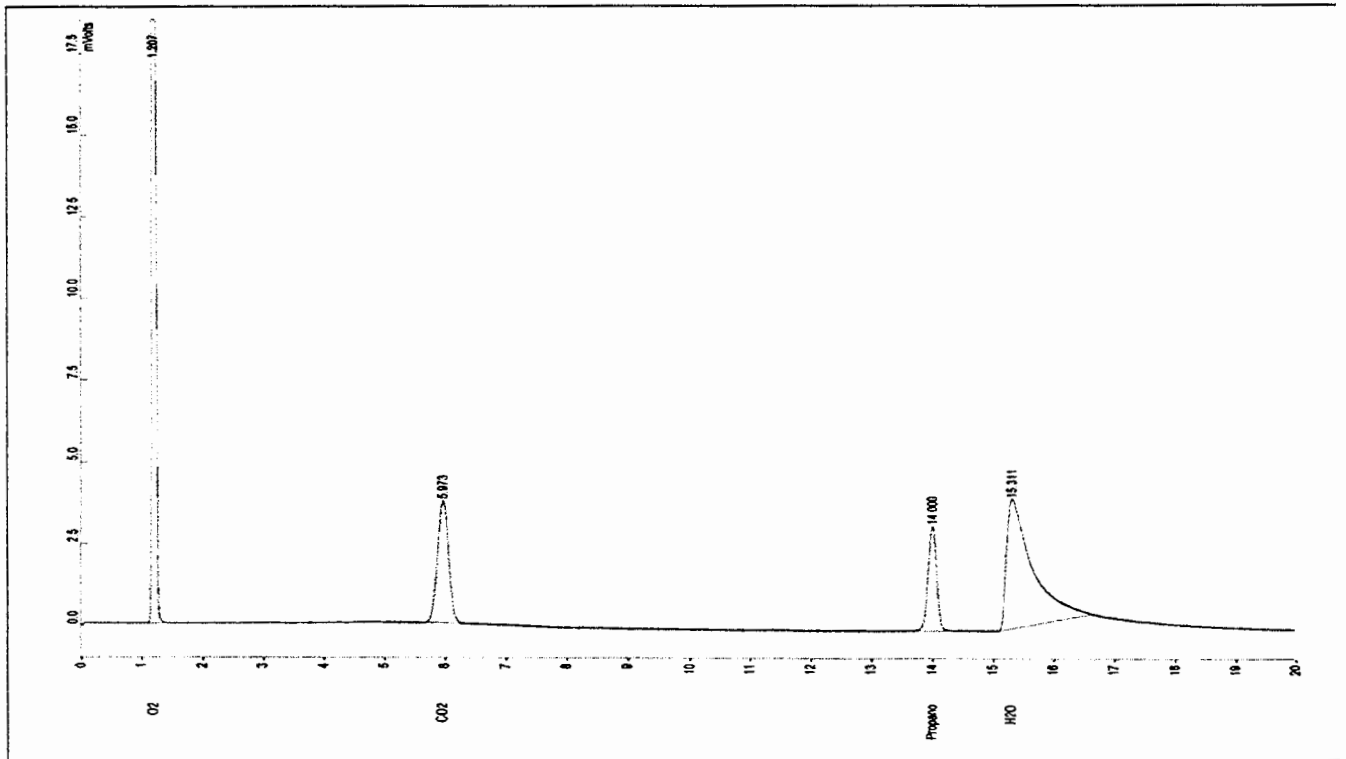


Figura B.8 – Cromatograma do Catalisador CuMN – Temperatura de 450 °C

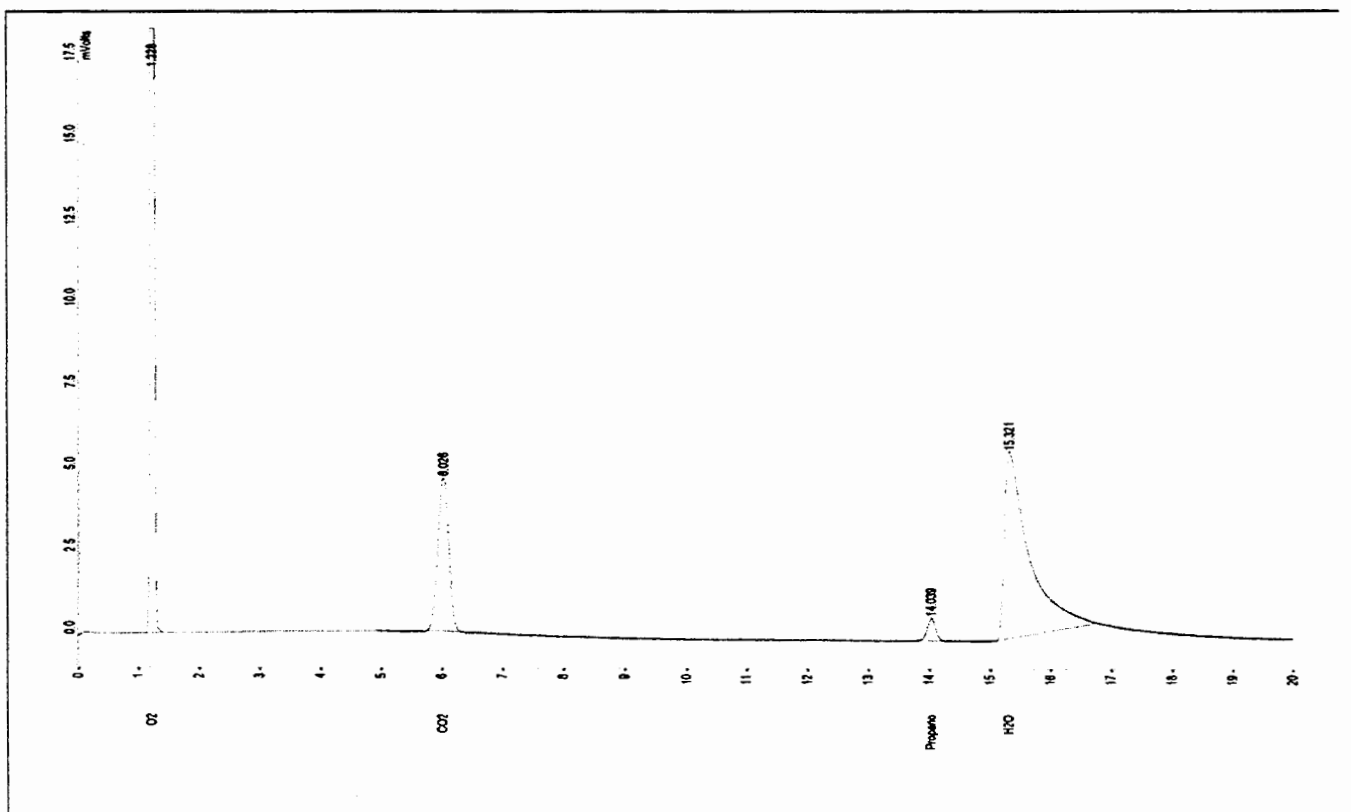


Figura B.9 – Cromatograma do Catalisador CuMN – Temperatura de 500 °C

8 APÊNDICE C

Tabelas com os resultados dos ensaios de atividade catalítica realizados com os catalisadores CuA, CuCDA e CuMN conduzidos nas velocidades espaciais de 10.000, 30.000 e 100.000 h⁻¹.

**Tabela C.1 – Determinação da Velocidade Específica da Reação (VE=10.000h⁻¹)
Teste Catalítico CuA/Propano**

Tipode cat: part (0,5-0,84mm)						FATORES DE RESPOSTA		
Nome do cat: 1CuA		SP (%)	µmol/rin	min/rin	Fluxo (%)			
m cat. (g): 0,8817		He	20	12589,2	282	98,0184289	CO2	40
p cat. (g/ore): 0,5429		O2	10	223,21	5	1,73791541	CO2	48
V cat. (ore): 1,624066		Ca+H	10	31,296	0,701	0,24366574	C3-H	66
mCu (g): 0,00710121		Qo (µmol/rin): 0,108779601			α	0,7		
T COL (°C): 40- 145		Qa (µmol/rin): 0,775840195			β	0,3		
T INUB (°C): 150		M(Ca+Qo): 7,13222137						
DETECTOR TCD		VE (h ⁻¹): 10628,9808						
T DELTA (°C): 180		a C3-H + b CO2 → (a - c) C3-H + (b - 5c) CO2 + 3c CO2 + 3d H2O						
T FL (°C): 220								

Exp.	T1(forno)	T2(fora cat)	T3(dentro cat)	ΔT	Temp.(K)	1/T	ENTRADA		FRAÇÃO molar (bs)		SAÍDA	
							Área	CO2	C3-H	CO2	C3-H	CO2
1	B1				273	0,003663	8465	1967	0,87528037	0,12471963		
2	B2				273	0,003663	8466	1963	0,87594289	0,12405711		
3	B3				273	0,003663	8487	1861	0,88110431	0,11889569		
5	469	309	242	67	515	0,00194175			#DIV/0!	#DIV/0!	8269	1866
7	543	320	244	76	517	0,00193424			#DIV/0!	#DIV/0!	8323	1878
9	550	366	292	74	565	0,00176891			#DIV/0!	#DIV/0!	7608	549
10	561	366	279	76	562	0,00181159			#DIV/0!	#DIV/0!	8043	333
11	570	372	298	79	566	0,00176678			#DIV/0!	#DIV/0!	7763	564
12	568	378	298	80	571	0,00175131			#DIV/0!	#DIV/0!	7607	761
13	581	379	298	81	571	0,00175131			#DIV/0!	#DIV/0!	7486	648
14	582	380	300	80	573	0,0017452			#DIV/0!	#DIV/0!	7440	730
15	560	390	308	82	581	0,00172117			#DIV/0!	#DIV/0!	7263	891
16	602	401	318	83	591	0,00169205			#DIV/0!	#DIV/0!	6995	1032
17	611	411	328	83	601	0,00166399			#DIV/0!	#DIV/0!	6724	1284
18	623	423	337	86	610	0,00163934			#DIV/0!	#DIV/0!	6420	1277

Exp.	FRAÇÃO molar (bs)			Conversão		rA		CA	CB	k	lnk	
	CO2	C3-H	C3-H	XCO2	XCO2	mmol/s.gcat	mmol/s.gCu					
1	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	
2	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	
3	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	
5	0,878064121	0	0,121936879	1,323011536	-0,354654283	0	0,78267304	97,178177	0,10734043	0,76864436	3,44966968	1,23824669
7	0,87807471	0	0,12192529	1,336623068	-0,358299019	0	0,79066624	98,1706287	0,10732574	0,76857067	3,48602309	1,24847467
9	0,837179775	0,05034303	0,112477199	12,87573051	13,02371857	12,9928011	7,61705181	945,751404	0,09477343	0,70580395	35,7037814	3,57526661
10	0,854362348	0,02947725	0,116160399	8,486748841	7,565211918	7,7617241	5,02654499	624,105412	0,08863687	0,72962654	22,9938119	3,13622513
11	0,837495125	0,05070497	0,111799902	13,66512293	12,92557711	13,0816049	8,09407409	1003,73406	0,09991473	0,70151686	38,0651827	3,63930002
12	0,821469672	0,05848272	0,110048609	15,68406331	17,8205299	17,3740547	9,2784478	1152,02977	0,09171854	0,69063489	44,2090339	3,78892916
13	0,829608034	0,05984349	0,11054848	15,1110346	15,35795202	15,3060486	8,99945287	1109,93962	0,09234188	0,69365158	42,4496644	3,74831901
14	0,824550087	0,05741953	0,108030384	17,97180292	16,89394209	17,12137	10,6318389	1320,0694	0,08922995	0,67809192	51,3614789	3,90888945
15	0,812066265	0,0830169	0,104926831	21,41091769	20,60978344	20,7787414	12,6663657	1572,68013	0,09548889	0,65939664	62,525517	4,13657475
16	0,800260453	0,09837398	0,10136662	25,24379149	24,01976503	24,2782695	14,9338342	1864,21334	0,09131951	0,63863972	75,6121158	4,32661653
17	0,780171721	0,12414887	0,096678406	31,12664544	29,61822587	29,9371187	18,4140391	2286,32221	0,07492016	0,60364299	97,22736	4,57705205
18	0,780071689	0,12930316	0,090625151	36,12242055	29,64546878	31,0374858	21,3694619	2653,27314	0,06948578	0,57937107	117,314895	4,7648625

**Tabela C.2 – Determinação da Velocidade Específica da Reação (VE=30.000h⁻¹)
Teste Catalítico CuA/Propano**

Tipo de cat: part. (0,5-0,84 mm)		SP (%)					μmol/min		ml/min		Fluxo (%)		FATORES DE RESPOSTA		
Nome do cat: 10JA		He	O ₂	C ₃ H ₈								O ₂	CO ₂	C ₃ H ₈	
mcat. (g): 0,3483		23	10	10	14477,58	223,21	31,286	324,3	5	98,2724295	1,51514692	0,87703237	40	48	65
p cat. (g/are): 0,5429												0,12296763			
Vcat. (cm ³): 0,64339657															
mCu (g): 0,00281326															
T. OCL (°C): 40 - 145		C ₃ O (μmol/ml): 0,094833076						α		0,7					
T. INUB (°C): 150		C ₃ O (μmol/ml): 0,67639189						β		0,3					
DETECTOR: TCD		M(C ₃ O/C ₃ O): 7,13222137													
T. DELTA (°C): 180		VE (h ⁻¹): 30774,27018													
T. FIL (°C): 220		a C ₃ H ₈ + b O ₂ → (a - c) C ₃ H ₈ + (b - 5c) O ₂ + 3c CO ₂ + 3d H ₂ O													
Exp.	T1(forno)	T2(fora cat)	T3(dentro cat)	ΔT	Temp3 (K)	1/T	ENTRADA		Fração molar (bs)		SAÍDA		CO ₂	C ₃ H ₈	
							Área	Área	O ₂	C ₃ H ₈	O ₂	O ₂			C ₃ H ₈
1	B1				273	0,003663	7501	1714	0,87671836	0,12328164					
2	B2				273	0,003663	7648	1772	0,87521127	0,12478873					
3	B3				273	0,003663	7499	1705	0,87719444	0,12280556					
5	652	528	433	95	705	0,00141643			#DIV!	#DIV!		4472	2260	671	
7	600	456	365	91	638	0,0015574			#DIV!	#DIV!		6504	646	1368	
9	561	409	325	84	598	0,00167224			#DIV!	#DIV!		7184		1529	
10	557	421	335	86	603	0,00164474			#DIV!	#DIV!		7044	133	1517	
11	570	424	337	87	610	0,00163584			#DIV!	#DIV!		7024		1457	
12	570	424	340	84	613	0,00163132			#DIV!	#DIV!		7050	178	1531	
13	559	432	342	90	615	0,00162602			#DIV!	#DIV!		6877	404	1500	
14	578	438	352	86	625	0,0016			#DIV!	#DIV!		6833	452	1467	
15	582	442	354	88	627	0,0015949			#DIV!	#DIV!		6808	512	1465	
16	582	441	354	87	627	0,0015949			#DIV!	#DIV!		6816	380	1448	
17	590	453	355	88	638	0,0015574			#DIV!	#DIV!		6625	662	1411	
18	590	451	354	87	637	0,00156986			#DIV!	#DIV!		6648	543	1365	
19	602	464	376	88	649	0,00154033			#DIV!	#DIV!		6394	832	1336	
20	601	463	374	89	647	0,0015456			#DIV!	#DIV!		6394	685	1352	
21	611	475	385	90	658	0,00151976			#DIV!	#DIV!		6165	910	1228	
22	610	475	384	91	657	0,00152207			#DIV!	#DIV!		6177	922	1244	
Exp.	Fração molar (bs)			Conversão	X O ₂	X CO ₂	rA	rA	CA	CB	k	lnk			
	O ₂	CO ₂	C ₃ H ₈										X C ₃ H ₈	mmol/s.gcat	mmol/s.gCu
1	#DIV!	#DIV!	#DIV!	#DIV!	#DIV!	#DIV!	#DIV!	#DIV!	#DIV!	#DIV!	#DIV!	#DIV!			
2	#DIV!	#DIV!	#DIV!	#DIV!	#DIV!	#DIV!	#DIV!	#DIV!	#DIV!	#DIV!	#DIV!	#DIV!			
3	#DIV!	#DIV!	#DIV!	#DIV!	#DIV!	#DIV!	#DIV!	#DIV!	#DIV!	#DIV!	#DIV!	#DIV!			
5	0,650731469	0,27825975	0,061005782	61,67433668	58,25761145	59,0091302	92,096576	11434,8865	0,06634665	0,38394428	703,365531	6,55591951			
7	0,825587554	0,06833363	0,103078902	20,14524536	16,5803098	17,3366372	30,082336	3735,08021	0,07573112	0,58086709	155,611805	5,04736448			
9	0,884192936	0	0,115807014	8,923323178	-2,480366296	0	13,324951	1654,45132	0,06637365	0,63407924	64,5419905	4,16731556			
10	0,870579848	0,0137028	0,115417353	9,392081056	2,095773119	3,66426252	14,0248341	1741,36256	0,066829	0,63186548	68,106468	4,22107263			
11	0,885513222	0	0,113486778	11,68008205	-3,29424076	0	17,4664005	2167,41999	0,06374971	0,62096005	85,6566324	4,45270563			
12	0,868041533	0,01822168	0,115735789	9,007926762	3,721254831	4,85102988	13,4512871	1670,13746	0,06629931	0,63367807	65,1839164	4,17721276			
13	0,845178409	0,04137609	0,113445497	11,73872761	10,51114446	10,7703501	17,5291163	2176,44851	0,06370363	0,62072915	86,2402548	4,45713705			
14	0,842287087	0,04643077	0,11128214	14,26532697	11,42500894	12,027721	21,30202	2644,89943	0,0813074	0,6087485	105,331298	4,66655967			
15	0,835753731	0,0524405	0,110805768	14,81508772	13,15619107	13,5029475	22,122966	2746,82884	0,08078603	0,60514165	110,784776	4,70758936			
16	0,849478791	0,0394662	0,11106501	14,52774378	9,139954348	10,2920734	21,6935768	2693,55311	0,08108963	0,60750418	108,453314	4,6863198			
17	0,823495477	0,06657283	0,107931692	18,08262343	17,21176184	17,3654688	27,0022759	3352,65457	0,07768723	0,59054764	137,896819	4,92650572			
18	0,835284851	0,05685415	0,107860998	18,16194482	13,61187888	14,5928002	27,1207284	3357,36136	0,077612	0,59027151	138,559191	4,93013697			
19	0,808153726	0,08776941	0,104076953	22,39654288	21,74831776	21,8722911	33,3545368	4141,36328	0,07365298	0,57047639	174,981868	5,16468236			
20	0,818993019	0,07429818	0,105732805	19,42113629	18,55731236	18,7474089	29,01047	3600,82531	0,07641783	0,58430085	149,337301	5,00520751			
21	0,802836231	0,08875385	0,098403921	28,33671543	23,28309639	24,3636054	42,314431	5253,84046	0,05796265	0,54202474	231,262406	5,44366302			
22	0,801076735	0,08954285	0,098280403	27,43399452	23,78678423	24,5630301	40,9663334	5096,46308	0,06881881	0,54630555	222,466552	5,40477227			

**Tabela C.3 – Determinação da Velocidade Específica da Reação (VE=100.000h⁻¹)
Teste Catalítico CuA/Propano**

Tipo de cat		part. (0,5-0,84 mm)		SP(%)				Fluxo (%)		Fatores de resposta		
Nome do cat		1CuA		He	μmol/min	mmol/min	Fluxo (%)			CO2	CO	
m.cat. (g)		0,1080		23,2	14603,472	327,12	98,2870672			CO2	48	
p.cat. (g/hrs)		0,5429		10	223,21	5	1,60230905	0,87703237		CO2	48	
V.cat. (cm)		0,19883166		CaH	10	31,296	0,701	0,12296763		CO2	65	
mCu (g)		0,00066983		Cvo (μmol/ml): 0,094032528		α	0,7					
T COL (°C)		40-145		Cao (μmol/ml): 0,670660805		β	0,3					
T INUB (°C)		150		M(Cao/Cvo): 7,13222137								
DETECTOR		TCD		VE (h ⁻¹): 100382,5116								
T DETA (°C)		180		a C3H8 + b CO2 → (a-c) C3H8 + (b-5c) CO2 + 3c CO2 + 3d H2O								
T FIL (°C)		220										
Exp.	T1(forno)	T2(fora cat)	T3(dentro cat)	ΔT	Temp (K)	1/T	ENTRADA Área		Fração molar (bs)		SAÍDA Área	
							CO2	C3H8	CO2	C3H8	CO2	C3H8
1	B1				273	0,003663	7725	1742	0,87814028	0,12185972		
2	B2				273	0,003663	7436	1660	0,87921563	0,12078437		
3	B3				273	0,003663	7436	1663	0,87964943	0,12035057		
4	678	487	413	74	686	0,00146773			#DIV!	#DIV!	6678	1416
5	688	498	423	75	696	0,00143678			#DIV!	#DIV!	6655	1368
6	698	509	434	75	707	0,00141443			#DIV!	#DIV!	6742	1267
7	712	523	445	78	718	0,00139276			#DIV!	#DIV!	6617	418
8	712	520	441	79	714	0,00140056			#DIV!	#DIV!	6664	421
9	718	533	454	79	727	0,00137552			#DIV!	#DIV!	6611	587
10	722	532	453	79	726	0,00137741			#DIV!	#DIV!	6506	556
11	732	545	465	80	738	0,00135501			#DIV!	#DIV!	6293	718
12	732	545	465	80	738	0,00135501			#DIV!	#DIV!	6078	806
13	737	558	478	80	751	0,00133156			#DIV!	#DIV!	6049	934
14	739	558	478	80	751	0,00133156			#DIV!	#DIV!	6052	979
15	753	571	490	81	763	0,00131062			#DIV!	#DIV!	5792	1103
16	757	581	501	80	774	0,00129199			#DIV!	#DIV!	5555	1288
Exp.	Fração molar (bs)		Conversão		rA		rA		CA	CB	k	lnk
	CO2	CO2	C3H8	X C3H8	X CO2	X CO2	mmol/s.gcat	mmol/s.gCu				
1	#DIV!	#DIV!	#DIV!	#DIV!	#DIV!	#DIV!	#DIV!	#DIV!	#DIV!	#DIV!	#DIV!	#DIV!
2	#DIV!	#DIV!	#DIV!	#DIV!	#DIV!	#DIV!	#DIV!	#DIV!	#DIV!	#DIV!	#DIV!	#DIV!
3	#DIV!	#DIV!	#DIV!	#DIV!	#DIV!	#DIV!	#DIV!	#DIV!	#DIV!	#DIV!	#DIV!	#DIV!
4	0,888966888	0	0,111013112	14,57609145	-4,166869154	0	70,3971232	8740,64107	0,08032626	0,60212947	363,233261	5,86712864
5	0,890624632	0	0,108375468	16,45167764	-4,747786789	0	79,4655098	9865,34763	0,0786626	0,59331116	403,141662	5,98928802
6	0,89634084	0	0,1066916	22,78891589	-5,794560473	0	110,062023	13665,5107	0,07260363	0,56351584	581,083973	6,36489528
7	0,849662154	0,04472281	0,105715038	20,54637234	9,113230929	11,6042191	99,2313686	12320,756	0,07471225	0,57405944	516,370889	6,24682528
8	0,847597973	0,04462269	0,107773334	18,25351447	9,741430289	11,5793519	88,1577143	10945,8299	0,07686829	0,5848366	452,218486	6,11416544
9	0,834283311	0,06173089	0,103986688	22,43641572	13,92166245	15,7607433	108,354749	13453,5322	0,07293694	0,56517786	570,747962	6,34694775
10	0,838923201	0,05974502	0,101331782	25,27964707	12,48020289	15,2822833	122,091333	15159,0927	0,07026144	0,55180535	655,418487	6,48527394
11	0,824792816	0,07842063	0,096786652	30,0025689	16,82055664	19,7119726	144,901296	17991,2212	0,06582035	0,52969994	804,274865	6,68994108
12	0,811084916	0,08963124	0,08928384	27,43065731	20,8941375	22,2980977	132,478466	16448,779	0,06823607	0,54169351	721,852065	6,58182025
13	0,806737431	0,10380404	0,08945853	37,24635607	22,15895487	25,4923699	179,896105	22335,0018	0,06900884	0,49554235	1056,52532	6,9627408
14	0,800970553	0,10797397	0,091055476	35,70510814	23,81711533	26,4166526	172,442448	21410,7832	0,06045611	0,50278873	1000,09687	6,90785114
15	0,791213872	0,1255624	0,083223729	43,07527711	26,57272579	30,239734	208,037635	25830,3495	0,05352776	0,46813695	1286,02217	7,15930915
16	0,774836285	0,14971334	0,075460374	49,94783391	31,06275195	35,2987129	241,229539	29951,5196	0,04706532	0,43682475	1597,1046	7,37594765

**Tabela C.4 – Determinação da Velocidade Específica da Reação (VE=10.000h⁻¹)
Teste Catalítico CuCDA/Propano**

Tipo de cat: part. (0,59 mm)		SP(%)				μmol/min		ml/min		Fluxo (%)		FATORES DE RESPOSTA		
Nome do cat: 1CuCDA		He	11	6924,06	155,1	96,454624					O2	40		
mcat. (g): 0,7900		O2	10	223,21	5	3,1094334					CO2	48		
ρcat. (g/cm ³): 0,87631		C3H8	10	31,296	0,701	0,43594256					C3H8	65		
Vcat. (cm ³): 0,90150746		Cao (μmol/ml): 0,194625655				α		0,7						
mCu (g): 0,00871923		Ceo (μmol/ml): 1,388113258				β		0,3						
T COOL (°C): 40- 145		M(Ceo/Cao): 7,13222137												
T INUB (°C): 150		VE (h ⁻¹): 10702,14109												
DETECTOR: TCD		a C3H8 + b O2 → (a - c) C3H8 + (b - 5c) O2 + 3c CO2 + 3d H2O												
T DELTA (°C): 180														
T FL (°C): 220														
Exp.	T1(forno)	T2(fora cat)	T3(dentro cat)	ΔT	Temp3 (K)	ENTRADA			Fração molar (bs)		SAÍDA			
						Área	O2	C3H8	O2	C3H8	O2	CO2	C3H8	
1	B1				273	0,003663	15684	3570	0,87713692	0,12286408				
2	B2				273	0,003663	14994	3443	0,87618782	0,12381218				
3	B3				273	0,003663			#DIV/0!	#DIV/0!				
5	502	260	205	55	478	0,00209205			#DIV/0!	#DIV/0!	15714		3529	
7	555	315	256	59	529	0,00189036			#DIV/0!	#DIV/0!	14794	151	3375	
9	603	369	286	83	559	0,00178891			#DIV/0!	#DIV/0!	14749	320	3302	
10	614	367	284	83	557	0,00179533			#DIV/0!	#DIV/0!	14462	287	3264	
11	620	374	288	86	561	0,00178253			#DIV/0!	#DIV/0!	14405	410	3239	
12	640	395	306	89	579	0,00172712			#DIV/0!	#DIV/0!	14090	698	3056	
13	653	403	313	90	586	0,00170548			#DIV/0!	#DIV/0!	13976	735	3081	
14	660	412	320	92	593	0,00168634			#DIV/0!	#DIV/0!	13818	934	3007	
15	668	420	329	91	602	0,00166113			#DIV/0!	#DIV/0!	13692	1011	2968	
16	680	430	337	93	610	0,00163934			#DIV/0!	#DIV/0!	13587	1144	2872	
17	698	455	360	95	633	0,00157978			#DIV/0!	#DIV/0!	12483	1811	2551	
18	706	462	365	97	638	0,0015674			#DIV/0!	#DIV/0!	12322	1906	2354	
Exp.	Fração molar (bs)			Conversão			rA	rA	CA	CB	k	ln k		
	O2	CO2	C3H8	X.C3H8	X.CO2	X.CO2	μmol/s.gcat	μmol/s.gCu						
1	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!		
2	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!		
3	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!		
5	0,878579354	0	0,121420646	1,97887015	-0,532108163	0	1,30655528	118,379567	0,19077427	1,36886631	4,57795262	1,52125187		
7	0,870401366	0,00740337	0,12219526	0,991624625	2,257404223	1,992114	0,6547233	59,3207662	0,1926857	1,37846348	2,28278998	0,82539837		
9	0,865162388	0,01564241	0,119195198	4,775463484	4,014505968	4,17494632	3,15301488	285,678903	0,18533138	1,34164187	11,2060546	2,41645422		
10	0,865481057	0,01431297	0,12020596	3,512536014	3,90828048	3,62512668	2,31916302	210,126214	0,18778936	1,35393178	8,18918393	2,10281425		
11	0,860519012	0,02041032	0,119070668	4,930236688	5,552757478	5,42204245	3,25520436	294,936613	0,18503015	1,34013573	11,5785225	2,44915187		
12	0,851152214	0,03516242	0,113685366	11,45551832	8,602469057	9,20784915	7,56354222	685,289682	0,17233028	1,27663637	27,8671329	3,32744796		
13	0,847826746	0,03715612	0,115017137	9,871794398	9,668417457	9,71122729	6,51788349	590,548473	0,17541261	1,29204804	23,8038729	3,16984829		
14	0,840163698	0,04732432	0,112511985	12,83505597	12,0920796	12,2487312	8,47438632	767,816102	0,16964534	1,2632117	31,4681882	3,44897714		
15	0,83586693	0,0518112	0,112321866	13,05719927	13,43149436	13,3528457	8,62105714	781,105114	0,169213	1,26104996	32,0535851	3,46740904		
16	0,833163784	0,05845903	0,108377188	17,58180683	14,25705878	14,9715055	11,6083115	1051,7633	0,16040734	1,21702167	44,3303936	3,79167053		
17	0,802145593	0,0969776	0,100876906	25,76072781	23,4810485	23,964127	17,0086021	1541,05301	0,14448867	1,13742833	68,4797518	4,22653811		
18	0,802269451	0,1034142	0,094317363	32,49300285	23,4458577	25,4056043	21,453608	1943,78979	0,13138664	1,07191466	90,6909996	4,50745812		

**Tabela C.5 – Determinação da Velocidade Específica da Reação ($VE=30.000h^{-1}$)
Teste Catalítico CuCDA/Propano**

Tipo de cat: part. (0,59 mm)		SP (%)					Fatores de resposta						
Nome do cat: 1CuCDA		He	$\mu\text{mol}/\text{min}$	min/min	Fluxo (%)								
m cat. (g): 0,3603		14	8812,44	197,4	97,1930222	O ₂	40						
p cat. (g/cm ³): 0,87631		O ₂	10	223,21	5	2,46182934	CO ₂	48					
V cat. (cm ³): 0,39974438		C ₃ H ₈	10	31,296	0,701	0,34514847	C ₃ H ₈	66					
m Cu (g): 0,00386626													
T COL (°C): 40- 145		C ₂ O ($\mu\text{mol}/\text{ml}$): 0,154090822		α	0,7								
T INJUB (°C): 150		C ₂ O ($\mu\text{mol}/\text{ml}$): 1,099009852		β	0,3								
DETECTOR: TCD		M(C ₂ O/C ₂ O): 7,13222137											
T DETA (°C): 180		VE (h ⁻¹): 30484,631											
T FL (°C): 220		a C ₃ H ₈ + b O ₂ → (a - c) C ₃ H ₈ + (b - 5c) O ₂ + 3c CO ₂ + 3d H ₂ O											
Exp.	T1(forno)	T2(fora cat)	T3(dentro cat)	ΔT	Temp3 (K)	1/T	ENTRADA		Fração molar (bs)		SAÍDA		
							Área	O ₂	C ₃ H ₈	O ₂	C ₃ H ₈	Área	O ₂
1	B1				273	0,003663	12024	2771	0,87579561	0,12420439			
2	B2				273	0,003663	11983	2710	0,87783094	0,12216906			
3	B3				273	0,003663	11916	2728	0,87651359	0,12348641			
5	600	363	295	68	568	0,00178056			#DIV/0!	#DIV/0!	11543		2569
7	650	424	351	73	624	0,00160256			#DIV/0!	#DIV/0!	10659	828	2335
9	661	428	354	74	627	0,0015949			#DIV/0!	#DIV/0!	10629	842	2270
10	672	428	351	77	624	0,00160256			#DIV/0!	#DIV/0!	10816	575	2365
11	668	431	354	77	627	0,0015949			#DIV/0!	#DIV/0!	10772	715	2346
12	670	438	361	77	634	0,00157729			#DIV/0!	#DIV/0!	10658	1059	2239
13	682	444	366	78	639	0,00156495			#DIV/0!	#DIV/0!	10699	890	2314
14	684	453	374	79	647	0,0015466			#DIV/0!	#DIV/0!	10083	1154	2103
15	662	461	380	81	653	0,00153139			#DIV/0!	#DIV/0!	10143	1269	2101
16	701	471	390	81	663	0,0015083			#DIV/0!	#DIV/0!	9726	1550	1975
Exp.	Fração molar (bs)			Conversão X C ₃ H ₈	X O ₂	X CO ₂	rA $\mu\text{mol}/\text{s.gcat}$	rA $\mu\text{mol}/\text{s.gCu}$	CA	CB	k	ln k	
	O ₂	CO ₂	C ₃ H ₈										
1	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	
2	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	
3	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	
5	0,879538834	0	0,120461166	3,19176394	-0,863185977	0	4,75256657	430,603114	0,14917261	1,07441878	18,3949212	2,9120746	
7	0,833661191	0,0539666	0,11238321	12,98556396	14,11679816	13,8796497	19,3366271	1751,89155	0,13408126	0,99696204	78,8978739	4,36815428	
9	0,835114913	0,05512858	0,109755508	16,01888842	13,66449442	14,1633771	23,852246	2161,11679	0,12940722	0,97559182	99,0692281	4,59681888	
10	0,848277048	0,03758007	0,114142878	10,91352162	9,52458456	9,81802087	16,2504854	1472,36436	0,13727393	1,01492541	65,5367533	4,1826111	
11	0,840805405	0,0465076	0,112686994	12,63023031	11,89084674	12,0467388	18,8065319	1703,95324	0,1346288	1,00169972	76,5831821	4,3383775	
12	0,82502821	0,0583137	0,106658092	19,50408338	16,74944582	17,333926	29,0417639	2631,30868	0,12403682	0,94873984	123,22014	4,81397251	
13	0,834234832	0,05576889	0,108996275	16,88205197	13,93663834	14,56191	25,1375483	2277,57084	0,12807711	0,96894131	104,949918	4,65348327	
14	0,817176973	0,0779383	0,104884729	21,45682909	19,0998944	19,5994982	31,9495696	2894,78837	0,12102766	0,93369406	137,248351	4,92179207	
15	0,810245822	0,08847255	0,103281625	23,1963738	21,13925579	21,5748338	34,5396191	3129,43908	0,11834734	0,92029244	150,066707	5,01107991	
16	0,795059203	0,10558827	0,098352532	27,35882846	25,49404246	25,8886958	40,7375533	3690,99876	0,11193338	0,88822263	182,087346	5,20448649	

**Tabela C.6 – Determinação da Velocidade Específica da Reação (VE=100.000h⁻¹)
Teste Catalítico CuCDA/Propano**

Tipo de cat: part. (0,59 mm)		SP (%)					Fluxo (%)		FATORES DE RESPOSTA			
Nome do cat: 1CuCDA		He	μmol/min	ml/min	Fluxo (%)			O2				
mcat. (g): 0,1110		O2	223,21	5	2,34773749	0,87703237		CO2	40			
ρcat (g/cm ³): 0,87631		C3H8	31,296	0,701	0,3291528	0,12296763		CO2	48			
Vcat. (cm ³): 0,1266675									C3H8	65		
mCu (g): 0,00122511												
T COL (°C): 40- 145		CaO (μmol/h):	0,146946585	α	0,7							
T INJB (°C): 150		CeO (μmol/h):	1,048076968	β	0,3							
DETECTOR: TCD		M(CaO/CeO):	7,13222137									
T DETA (°C): 180		VE (h ⁻¹):	100880,3335									
T RIL (°C): 220		a C3H8 + b O2 → (a - c) C3H6 + (b - 5c) O2 + 3c CO2 + 3d H2O										

Exp.	T1(forno)	T2(fora cat)	T3(dentro cat)	ΔT	Temp3 (K)	1/T	ENTRADA		Fração molar (bs)		SAÍDA		
							Área	O2	C3H8	O2	C3H8	O2	CO2
1	B1				273	0,003663	11765	2680	0,87705365	0,12294635			
2	B2				273	0,003663	11708	2662	0,87725648	0,12274352			
3	BF3				273	0,003663	11657	2660	0,87696937	0,12304063			
5	702	470	404	66	677	0,0014771			#DIV/0!	#DIV/0!	16397		2502
7	750	533	464	69	737	0,00136685			#DIV/0!	#DIV/0!	11122	241	2304
9	758	533	463	70	736	0,0013687			#DIV/0!	#DIV/0!	11160	389	2326
10	773	541	469	72	742	0,00134771			#DIV/0!	#DIV/0!	10988	447	1998
11	777	547	476	71	749	0,00133511			#DIV/0!	#DIV/0!	10786	566	2104
12	777	545	476	69	749	0,00133511			#DIV/0!	#DIV/0!	10811	445	2073
13	790	558	489	69	762	0,00131234			#DIV/0!	#DIV/0!	10529	663	1854
14	798	569	499	70	772	0,00129634			#DIV/0!	#DIV/0!	10235	908	1638
15	805	578	509	69	782	0,00127877			#DIV/0!	#DIV/0!	9951	1138	1371
16	822	593	522	71	795	0,00125786			#DIV/0!	#DIV/0!	9552	1331	1061
17	833	605	534	71	807	0,00123916			#DIV/0!	#DIV/0!	9180	1588	757
18	837	618	547	71	820	0,00121951			#DIV/0!	#DIV/0!	8786	1828	191
19	853	628	556	72	829	0,00120527			#DIV/0!	#DIV/0!	8787	2145	277

Exp.	Fração molar (bs)			Conversão		rA	rA	CA	CB	k	ln k	
	O2	CO2	C3H8	XCO2	XCO2							
1	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	
2	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	
3	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	
5	0,91415963	0	0,08584037	40,66473962	-13,37427613	0	191,067641	17313,3679	0,08719292	0,74929364	966,699207	6,87388739
7	0,872951871	0,01576316	0,111284972	14,2620547	1,393594921	4,20667235	67,0188084	6072,19429	0,12599156	0,94328682	290,770081	5,63753612
9	0,864074615	0,02509894	0,110826444	14,7912764	4,376458392	6,63708775	69,5056736	6297,51505	0,12521387	0,93939837	252,091219	5,67706615
10	0,872753489	0,02958688	0,09769627	29,10949729	1,460982264	7,78976142	136,789412	12393,6226	0,1041733	0,83419554	630,957599	6,44723966
11	0,85927545	0,03757571	0,103148842	23,3393628	5,961719366	9,81692143	109,673979	9536,93746	0,11265249	0,87659148	486,098434	6,18641114
12	0,867828838	0,02976782	0,102403346	24,13910867	3,123084826	7,89602113	113,432064	10277,4362	0,11147726	0,87071537	505,438458	6,22542629
13	0,86144948	0,0452038	0,083346718	33,45795301	5,245934648	11,7236252	157,222237	14245,0156	0,09778326	0,80224535	749,240026	6,61905939
14	0,852940359	0,05305731	0,084002333	42,36328806	8,025694053	16,0792831	199,069289	18036,5397	0,08469691	0,73681359	1022,5964	6,93010017
15	0,8473966	0,08075715	0,071846246	52,99569005	9,805664893	20,2554001	249,031858	22563,3649	0,06907268	0,65869246	1426,74149	7,26314845
16	0,844257047	0,09803411	0,057708847	64,18139	10,80305814	24,2018909	301,594712	27325,7871	0,0526353	0,57650554	2008,03281	7,60491082
17	0,836255001	0,1213086	0,042436403	75,04360746	13,31109176	29,3261034	352,636878	31950,4284	0,03667346	0,49669536	2891,40337	7,96949726
18	0,842630481	0,14605687	0,011272649	94,01212973	11,31680733	34,5547315	441,772314	40026,4849	0,00879915	0,3573248	8912,69244	9,08523166
19	0,817778637	0,16635704	0,015864323	91,45121635	18,9213986	38,6631832	429,738328	38936,1537	0,0125624	0,37614106	6962,12191	8,83377199

**Tabela C.7 – Determinação da Velocidade Específica da Reação (VE=10.000h⁻¹)
Teste Catalítico CuMN/Propano**

Tubo de cat: monolito		Fatores de resposta												
Nome do cat: MN2		He	SP (%)	µmol/min	mln/min	Fluxo (%)	O2	CO2	CO	C3H8				
m cat. (g):	8,6455	O2	35	22031,1	493,5	98,857975	0,87703237	40	48	65				
p cat. (g/cm ³):		C3H8	10	223,21	5	1,00160056	0,12296763							
V cat. (cm ³):	2,86398206			31,296	0,701	0,1404244								
m Cu (g):	0,070798													
T COL (°C):	40 - 145	Cao (µmol/ml):		0,062692182	α	0,7								
T INJB (°C):	150	Ceo (µmol/ml):		0,447134521	β	0,3								
DETECTOR:	TCD	M (Cao/Ceo):		7,13222137										
T DETA (°C):	180	VE (h ⁻¹):		10385,66101										
T FIL (°C):	220													
a C3H8 + b O2 → (a - c) C3H8 + (b - 5c) O2 + 3c CO2 + 3d H2O														
ENTRADA											SAÍDA			
Exp.	T1(forno)	T2(fora cat)	T3(dentro cat)	ΔT	Temp3 (K)	1/T	Área O2	C3H8	Fração molar (bs) O2	C3H8	Área O2	CO2	C3H8	
1	B1				273	0,003663	5103	1121	0,88091412	0,11908588				
2	B2				273	0,003663	4994	1106	0,88005964	0,11994036				
3	B3				273	0,003663	4991	1091	0,88143076	0,11856924				
5	330	389	351	38	624	0,00160256			#DIV/0!	#DIV/0!	4836		1082	
7	341	401	363	38	636	0,00157233			#DIV/0!	#DIV/0!	4863		1027	
9	349	412	375	37	648	0,00154321			#DIV/0!	#DIV/0!	4761	182	1003	
10	358	427	389	38	662	0,00151057			#DIV/0!	#DIV/0!	4628	255	1003	
11	368	441	401	40	674	0,00148368			#DIV/0!	#DIV/0!	4521	328	972	
12	370	440	400	40	673	0,00148588			#DIV/0!	#DIV/0!	4536	335	970	
13	379	451	411	40	684	0,00146199			#DIV/0!	#DIV/0!	4420	393	905	
14	385	457	416	41	689	0,00145138			#DIV/0!	#DIV/0!	4334	483	891	
15	389	464	423	41	696	0,00143678			#DIV/0!	#DIV/0!	4259	543	889	
16	393	470	429	41	702	0,00142445			#DIV/0!	#DIV/0!	4162	599	819	
17	398	475	433	42	706	0,00141643			#DIV/0!	#DIV/0!	4078	695	787	
18	403	482	439	43	712	0,00140449			#DIV/0!	#DIV/0!	3986	771	763	
19	410	488	447	41	720	0,00138889			#DIV/0!	#DIV/0!	3835	852	719	
Exp.	Fração molar (bs)		Conversão		rA		rA		CA	CB	k	ln k		
	O2	CO2	C3H8	X C3H8	X O2	X CO2	µmol/s.gcat	µmol/s.gCu						
1	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!		
2	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!		
3	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!		
5	0,877985643	0	0,122004357	1,235602499	-0,331086887	0	0,07454633	9,10322704	0,06191756	0,44326139	0,40940633	-0,89304714		
7	0,884986351	0	0,115013649	9,87596816	-2,758312076	0	0,58583656	72,760601	0,05650072	0,41617722	3,42351978	1,2306892		
9	0,860956294	0,02742887	0,111617037	13,87742571	5,408851608	7,23619345	0,83725236	102,241099	0,05399212	0,40363422	4,92063893	1,58343839		
10	0,847971473	0,0389356	0,113082931	12,15387806	9,622206874	10,1588872	0,73326734	89,5429651	0,05507265	0,40903686	4,26713017	1,45094151		
11	0,838388641	0,0506878	0,110923555	14,67937535	12,64709573	13,077289	0,88563555	108,149414	0,05348896	0,40112042	5,229381	1,65429282		
12	0,838123574	0,05158205	0,110294379	15,40264495	12,72977156	13,2966839	0,92927183	113,47806	0,05303593	0,39885325	5,51045668	1,7066475		
13	0,833268867	0,06174093	0,104992205	21,33943854	14,23529441	15,7631325	1,28745025	157,217029	0,04931402	0,39024372	7,91898959	2,08926362		
14	0,820086605	0,07616171	0,103751683	22,68885547	18,23397354	19,1843504	1,36886322	167,158777	0,04846804	0,37601383	8,49380642	2,13933724		
15	0,809914938	0,0860499	0,104035166	22,38177503	21,23578274	21,4777366	1,35033646	164,89638	0,04866056	0,37697641	8,36204074	2,1237025		
16	0,805782324	0,09664096	0,097576716	29,1945918	22,43511342	23,8882707	1,76136708	215,089398	0,04438946	0,35562089	11,430104	2,43625058		
17	0,793157704	0,11264603	0,094196267	32,61380694	26,02863339	27,4439614	1,96765505	240,28026	0,04224587	0,34490298	13,0981221	2,57246887		
18	0,781869346	0,12602886	0,092101789	34,68422363	29,15495428	30,3395013	2,08256735	255,53363	0,04094789	0,33841304	14,1563579	2,65016385		
19	0,768928235	0,14235699	0,088714777	37,95729951	32,84227498	33,7804075	2,29003945	279,648119	0,03889592	0,32815322	15,9122987	2,76708231		

**Tabela C.8 – Determinação da Velocidade Específica da Reação (VE=30.000h⁻¹)
Teste Catalítico CuMN/Propano**

Tipo de cat: monólito		SP (%)				μmol/min		ml/min		Fluxo (%)		FATORES DE RESPOSTA		
Nome do cat: MN2		He	102	64204,92	1438,2	98,8247808						O2	40	
m cat. (g): 8,6455		O2	30	669,63	15	1,03071319						CO2	48	
ρ cat. (g/cms):		C3H8	30	93,888	2,103	0,14450599						C3H8	65	
V cat. (cms): 2,88398206														
m Cu (g): 0,070798		C ₃₀ (μmol/ml):	0,0645144		α	0,7								
		C ₆₀ (μmol/ml):	0,460130983		β	0,3								
T COOL (°C): 40- 145		M(C ₆₀ /C ₃₀):	7,13222137											
T INJB (°C): 150		VE (h ⁻¹):	30276,94982											
DETECTOR: TCD														
T DETA (°C): 180														
T FL (°C): 220														
		a C3H8 + b O2 → (a - c) C3H8 + (b - 5c) O2 + 3c CO2 + 3d H2O												
		ENTRADA												
		SAÍDA												
Exp.	T1(forno)	T2(fora cat)	T3(dentro cat)	ΔT	Temp3 (K)	1/T	Área		Fração molar (bs)		Área		CO2	C3H8
							O2	C3H8	O2	C3H8	O2	CO2	C3H8	
1	B1				273	0,003663	5434	1283	0,87313573	0,12686327				
2	B2				273	0,003663	5235	1205	0,87592509	0,12407491				
3	B3				273	0,003663	5251	1176	0,87887371	0,12112629				
5	349	413	380	33	653	0,00153139					5109			1058
7	370	450	419	31	692	0,00144509					4888			1059
9	369	463	436	27	709	0,00141044					5070			338
10	369	464	436	28	709	0,00141044					4813			350
11	375	472	444	28	717	0,0013947					4737			410
12	380	480	453	27	726	0,00137741					4614			432
13	386	489	462	27	735	0,00136054					4624			496
14	389	493	468	25	741	0,00134953					4594			594
15	395	501	476	25	749	0,00133511					4455			750
16	400	497	467	30	740	0,00135135					4478			586
17	400	507	482	25	755	0,0013245					4244			756
18	403	507	476	31	749	0,00133511					4233			775
		Fração molar (bs)			Conversão			rA	rA	CA	CB	k	ln k	
Exp.	O2	CO2	C3H8	X C3H8	X CO2	X CO2	μmol/s.gcat	μmol/s.gCu						
1														
2														
3														
5	0,88997321	0	0,113032679	12,22468301	-3,454033778	0	2,21261924	270,19407	0,05662771	0,42069755	12,734357	2,54430441		
7	0,850748966	0,03582498	0,113428055	11,76165575	8,732189763	9,37539017	2,1288114	259,959872	0,05692644	0,42219117	12,2199895	2,50307146		
9	0,847916979	0,0471065	0,104976522	21,35659032	9,639608386	12,1948906	3,86545515	472,030181	0,05073632	0,3912406	23,5077204	3,15732889		
10	0,841246014	0,05097925	0,107775736	18,25754738	11,75280892	13,1488338	3,30454111	403,534144	0,05273565	0,40123725	19,7087237	2,98108137		
11	0,832820924	0,06069906	0,107110013	19,00152791	14,37265246	15,3604745	3,43919853	419,97784	0,05225568	0,39883737	20,6064205	3,0256027		
12	0,82841201	0,06463553	0,108952463	19,17656878	15,72280832	16,4572884	3,47095079	423,855289	0,0521425	0,39827148	20,8193864	3,03588459		
13	0,821411653	0,07342492	0,10516343	21,15203155	17,83761361	18,5421346	3,82843086	467,508958	0,05088229	0,39190045	23,2520109	3,14639162		
14	0,811581511	0,08744513	0,100993355	25,63767137	20,75489927	21,7979792	4,64031325	566,652002	0,04797441	0,37743103	29,0329944	3,36843292		
15	0,791621104	0,11105796	0,09732094	29,45672557	26,45893874	27,0857326	5,33154637	651,061958	0,04551057	0,36511183	34,269074	3,53424332		
16	0,812655012	0,08862138	0,09872361	28,01215921	20,43418314	22,0673192	5,07008579	619,133691	0,04644252	0,3697716	32,2518259	3,47357466		
17	0,78968971	0,11707694	0,094233353	32,57681998	27,27589093	28,410325	5,89627065	720,023281	0,04349766	0,35504728	38,7915508	3,65820246		
18	0,785221827	0,11960213	0,09497604	31,83369774	28,234841	29,0008815	5,76178858	703,588556	0,04397708	0,35744439	37,6929281	3,62947249		

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDERSON, J. A., MÁRQUEZ-ALVAREZ, C., LÓPEZ-MUÑOZ, M. J., et al., 1997, "Reduction of NO_x in C₃H₆/air Mixtures over Cu/Al₂O₃ Catalysts", *Applied Catalysis B: Environmental* 14, p. 189-202.
- ARTIZZU, P., GARBOWSKI, E., PRIMET, M., et al., 1999, "Catalytic Combustion of Methane on Aluminate-supported Copper Oxide", *Catalysis Today* 47, p. 83-93.
- BAGLEY, R. D., LACHMAN, I. M., LEWIS, R. M., 1997, "Extruded Cordierite Substrates for Automotive Emissions Control". In: *Role of Ceramics in a Self-Sustaining Environment*. Techna Srl.
- BALDI, M., ESCRIBANO, V. S., AMORES, J. M. G., et al., 1998, "Characterization of Manganese and Iron Oxides as Combustion Catalysts for Propane and Propene" *Applied Catalysis B: Environmental* 17, p. L175-L182.
- BRASIL, Resolução CONAMA n° 18, de 6 de maio de 1986. Institui o Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores – PROCONVE. *Diário Oficial [da República Federativa do Brasil]*, 17 jun. 1986.
- BRASIL, Resolução SMA n° 68, de 5 de novembro de 1997. Apresenta a versão preliminar do Plano de Controle da Poluição por Veículos em Uso – PCPV.
- CARDOSO, D., 1987, *Introdução à Catálise Heterogênea*, São Carlos, UFSCar.
- CATALUÑA, R. V., 1995, *Catalizadores de Tres Vias: Efecto de La Adición de Cobre en la Actividad de Catalizadores com Pt/Rh Soportados en CeO₂/γAl₂O₃*. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Madrid. Madrid, Spain.
- CHIRON, M., 1987, "Effects of Motor Vehicle Pollutants on Health", In: *Catalysis and Automotive Pollution Control I (CAPOC I)*, p. 1-10, Belgium.
- CIOLA, R., 1973, *Introdução a Cromatografia em Fase Gasosa*, São Paulo, Edgar Blücher.
- FARRAUTO, R. J. & HECK, R. M., 1999, "Catalytic Converters: State of the Art and Perspectives", *Catalysis Today* 51, p. 351-360.
- FERNÁNDEZ-GARCÍA, M., REBOLLO, E. G., RUIZ, A. G., et al, 1997, "Influence of Ceria on the Dispersion and Reduction/Oxidation Behaviour of Alumina-Supported Copper Catalysts", *Journal of Catalysis* 172, p. 146-159.
- FOGLER, H. S., 1992, *Elements of Chemical Reaction Engineering*, 2 ed, Prentice Hall PTR, Englewood Cliffs, New Jersey.
- HALLORAN, J., 1995, "Calcination" In: *Engineered Materials Handbook*, v. 4, ASM International the Materials Information Society.

- IPIRANGA, 1993, "Especificação para Óleo Diesel", *Regulamento Técnico N° 02/93*.
- IPIRANGA, 1994, "Especificação para Gasolina Automotiva", *Regulamento Técnico N° 02/94*.
- ISUPOVA, L. A., ALIKINA, G. M., SNEGURENKO, O. I., et al., 1999, "Monolith Honeycomb Mixed Oxide Catalysts for Methane Oxidation", *Applied Catalysis B: Environmental* 21, p. 171-181.
- KUMMER, J. T., 1980, *Prog. Energy Combust. Sci.* 6.
- LEVENSPIEL, O., 1999, *Chemical Reaction Engineering*, 3^a ed., EUA, John Wiley and Sons Inc.
- MISONO, M. & INUI, T., 1999, "New Catalytic Technologies in Japan", *Catalysis Today* 51, p. 369-375.
- MOULIJN, J. A., LEEUWEN, P. W. N. M., SANTEN, R. A., 1993, "Catalysis: An Integrated Approach to Homogeneous, Heterogeneous and Industrial Catalysis", *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 79, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam.
- ORTIZ, M. A. G., ENTRENA, J., MARCOS, J. A. G., et al., 1991, "Control de las Emissiones de Automoviles: Estado de la Técnica, Catalizadores y Ensaio Cineticos" *Anales del Grupo Especializado de Catalisis*, v. 3.
- PARK, P. W. & LEDFORD, J. S., 1998, "The Influence of Surface Structure on the Catalytic Activity of Alumina Supported Copper Oxide Catalysts. Oxidation of Carbon Monoxide and Methane", *Applied Catalysis B: Environmental* 15, p. 221-231.
- PETROBRAS, 1992, *Curso Aprofundado de Gasolina Automotiva*, Publicação interna.
- PICININI, C. A., 1996, *Compactação de Argila Vermelha Via Eletroforese*. Dissertação de Mestrado, PPGEMM/UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil.
- PINNA, F., 1998, "Supported Metal Catalysts Preparation", *Catalysis Today* 41, p. 129-137.
- SANTOS, J. H. Z., 1998, *Curso de Introdução à Catálise Heterogênea*, Porto Alegre, Instituto de Química/UFRGS.
- SCHMAL, M. & SILVA, V. T., 1998, *Introdução a Catálise Industrial*, Rio de Janeiro, Escola Piloto – Coppe.
- SHIMIZU, K., MAESHIMA, H., SATSUMA, A., et al., 1998, "Transition Metal-aluminate Catalysts for NO Reduction by C₃H₆", *Applied Catalysis B: Environmental* 18, p. 163-170.

- SILVA, M. A. M., 1996, *Aluminas e Misturas Aluminas-Cerinas como Suporte para Catalisadores Heterogêneos: Preparação e Caracterização*, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, Brasil.
- TAYLOR, K. C., 1987, "Automobile Catalytic Converters", *Catalysis and Automotive Pollution Control*, Elsevier Publishers B. V., Amsterdam, p. 1-10.
- TÖRNCRONA, A., SKOGLUNDH, M., THORMÄHLEN, P., et al., 1997, "Low Temperature Catalytic Activity of Cobalt Oxide and Ceria Promoted Pt and Pd: influence of pretreatment and gas composition", *Applied Catalysis B: Environmental* 14, p. 131-146.
- TORRE-ABREU, C., RIBEIRO, M. F., HENRIQUES, C., et al., 1997, "Copper-exchanged Mordenites as Active Catalysts for NO Selective Catalytic Reduction by Propene Under Oxidising Conditions: Effect of Si/Al Ratio Content and Brønsted acidity", *Applied Catalysis B: Environmental* 13, p. 251-264.
- WAN, C.Z., DETTLING, J.C., JAGEL, K.I., 1985, "Um metodo para preparar un catalizador mejorado de tres vias a base de rodio, oxido de tierras raras, platino y/o paladio", *Patente de Invencion - 544.084*.
- XANTHOPOULOU, G. & VEKINIS, G., 1998, "Investigation of Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide Over a Cu-Cr-oxide Catalyst Made by Self-propagating High-temperature Synthesis", *Applied Catalysis B: Environmental* 19, p. 37-44.
- YAO, Y. Y., 1980, "Oxidation of Alkanes over Noble Metal Catalysts", *Ind. Eng. Chem. Process Res. Dev.*, 19, p. 293-298.