

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA**

**Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais**

**KARINA DONADEL**

**PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE FILTROS  
CERÂMICOS CATALÍTICOS OBTIDOS A PARTIR DE FIBRAS  
NATURAIS DE SÍLICA AMORFA**

Florianópolis, setembro de 2010.



**KARINA DONADEL**

**PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE FILTROS  
CERÂMICOS CATALÍTICOS OBTIDOS A PARTIR DE FIBRAS  
NATURAIS DE SÍLICA AMORFA**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina para obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais, área de concentração Cerâmica.

Florianópolis, setembro de 2010.

D675p Donadel, Karina

Processamento e caracterização de filtros cerâmicos catalíticos obtidos a partir de fibras naturais de sílica amorfa [tese] / Karina Donadel ; orientador, Antonio Pedro Novaes de Oliveira. - Florianópolis, SC, 2010.  
134 p.: il., grafs.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina,  
Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Inclui referências

1. Ciência dos materiais. 2. Engenharia de materiais.  
3. Fibras. 4. Sílica amorfa. 5. Filtros fibrosos. 6. Filtros catalíticos. I. Oliveira, Antonio Pedro Novaes de. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. III.

Título.

CDU 620.1

Esta Tese foi julgada para obtenção do título de Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais, área de concentração Cerâmica, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Prof. Dr. Antonio Pedro  
Rambo

Novaes de Oliveira

(EEL/UFSC)

Orientador (EMC/UFSC)

Prof. Dr. Carlos Renato

Coorientador

Prof. Dr. Carlos Augusto S. de Oliveira

Coordenador - PGMAT

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Murilo Daniel  
Martins  
de Mello Innocentini (UNAERP)  
Jr.(EMC/UFSC)

Prof. Dr. Amir Antônio  
de Oliveira

Prof. Dr. Luismar Marques Porto  
Hotza  
(EQA/UFSC)

Prof. Dr. Dachamir  
(EQA/UFSC)

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Sandra Helena  
Maribondo  
Westrupp Medeiros (UNIVILLE)  
(UFRN)

Prof. Dr. Rubens  
do Nascimento

Florianópolis, setembro de 2010.



*Dedico este trabalho aos meus pais, **Nilto e Neusa**, por todo amor, compreensão, carinho, incentivo, confiança e apoio que sempre me deram.*





## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, pelo dom da vida e por ter me dado saúde e sabedoria para conquistar este sonho.

Aos meus pais, NILTO e NEUSA, pelo amor, dedicação, incentivo, carinho, confiança e por sempre estarem ao meu lado em todos os momentos de minha vida.

Ao meu irmão Daniel e minha cunhada Juliane pelo incentivo, carinho e amizade dedicados a mim.

Ao meu orientador Prof. Dr. Antonio Pedro Novaes de Oliveira pela sua orientação, apoio e confiança demonstrados durante a realização deste trabalho. E principalmente por acreditar em mim.

Ao meu coorientador Prof. Dr. Carlos Renato Rambo pela coorientação, apoio e incentivo e pelas inúmeras contribuições.

Aos Professores Murilo D.M. Innocentini, Amir A.M. de Oliveira Jr., Dachamir Hotza, Luismar Porto, Sandra H. Westrupp Medeiros e Rubens Maribondo do Nascimento pela participação na banca examinadora, contribuindo para o aprimoramento do trabalho.

Ao professor Murilo D.M. Innocentini pela contribuição no trabalho e pela realização dos ensaios de permeabilidade e eficiência de filtração realizados na Universidade de Ribeirão Preto (UNAERP).

Ao professor Amir A.M. de Oliveira Jr. pela parceria no desenvolvimento dos testes catalíticos realizados no laboratório de Combustão e Engenharia de Sistemas Térmicos (LabCET).

Aos professores Therezinha Maria Novais de Oliveira e Theodoro Marcel Wagner da Universidade da Região de Joinville (UNIVILLE) pela estrutura disponibilizada para a realização das análises de cromatografia gasosa e também por todo apoio e ajuda na realização das análises e interpretação dos resultados.

Aos meus queridos amigos do laboratório, Daliana, Janaína, Daniel, e Fábio pela amizade, conversas e diversão durante os momentos de convivência.

Ao Rafael Catapan pela ajuda, apoio e paciência na montagem da bancada para as análises de eficiência catalítica.

Aos meus exemplares bolsistas de iniciação científica, Moisés Felipe Teixeira, Vanessa Feliciano e Rafael Margotti pela amizade, respeito e dedicação ao trabalho.

À minha grande amiga Tatiane de Andrade Maranhão pela sua amizade, apoio e ajuda durante toda a minha caminhada acadêmica.

Aos amigos do LABMAT pelas amizades que nasceram do convívio destes anos de trabalho no laboratório e aos colegas do LabCET pela amizade.

A Patrícia B. Prates (LCM-UFSC) pela ajuda nas análises de difração e raios X para a identificação das fases presentes nas amostras.

Ao CNPq e à CAPES pelo suporte financeiro.

A Umicore pela doação do catalisador comercial utilizado neste trabalho como padrão.

A empresa Vacuette pela doação dos tubos de ensaio com vácuo que foram utilizados na coleta dos gases.

À Professora Cristina Siligardi da Universidade de Modena e Reggio Emilia (UNIMORE)/Itália pela constante colaboração.

À empresa Expert System Solutions S.r.l. Modena/Itália.

À Universidade Federal de Santa Catarina, ao Departamento de Engenharia Mecânica e ao programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais pela infra-estrutura disponibilizada para a realização deste trabalho.

Ao Rogério, secretário do PGMAT, pelas constantes ajudas durante toda caminhada acadêmica.

A todas as pessoas que eu possa ter esquecido de mencionar, mas que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.



*“Aprender é a única coisa  
de que a mente nunca se  
cansa, nunca tem medo e  
nunca se arrepende.”*

Leonardo da Vinci



## RESUMO

Este trabalho de pesquisa teve como objetivo principal a investigação e a caracterização dos parâmetros de processamento para a obtenção de filtros catalíticos produzidos a partir de fibras naturais de sílica amorfa, FNSA (suporte/filtro) e Níquel (catalisador), por meio de uma nova rota de deposição denominada rota seca (*in situ*) na qual a redução do óxido de níquel (NiO) e a sinterização do suporte/filtro ocorrem em uma única etapa de tratamento térmico. Foram obtidos, também, filtros catalíticos pela rota úmida (impregnação), normalmente utilizada industrialmente. Em uma primeira etapa, foram preparadas suspensões aquosas contendo FNSA e bentonita (ligante). As suspensões foram homogeneizadas, secas e desagregadas. O material seco obtido foi umidificado (10%) e compactado (5,4 MPa), uniaxialmente, por meio de uma prensa hidráulica em matriz cilíndrica. Os suportes/filtros fibrosos cerâmicos obtidos foram tratados termicamente no intervalo de temperatura compreendido entre 900 e 1100°C por 30 min. As FNSA foram caracterizadas por fluorescência de raios X (FRX), difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análises térmicas (DIL e DTA/ATG). A resistência mecânica dos suportes/filtros fibrosos variou entre 1,94 e 2,41 MPa. A porosidade permaneceu praticamente constante (62-65%) e os valores obtidos para a permeabilidade  $k_1$  variaram de 4,18 a  $5,15 \times 10^{-12} \text{ m}^2$  e para  $k_2$  de 3,19 a  $4,70 \times 10^{-7} \text{ m}^2$ . A segunda etapa foi a obtenção dos filtros catalíticos pela nova rota seca (*in situ*), onde as FNSA, bentonita e o NiO (3,67% e 6,79%) foram misturados a seco e umidificados. Na rota úmida o pó contendo FNSA e bentonita foi adicionado em uma solução de nitrato de níquel hexahidratado (0,5M) sob agitação e aquecimento (70°C/180 min). Em ambas as rotas, o pó obtido foi umidificado (10% em massa) e prensado, uniaxialmente, a 5,4 MPa. Os compactos verdes foram aquecidos até 500°C/60min a 5°C/min em uma atmosfera de 5% $\text{H}_2$ /95% $\text{N}_2$  para a redução do NiO/Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, seguido por um aumento da temperatura até 1000°C/60min a 10°C/min em  $\text{N}_2$  para sinterização. Os filtros catalíticos foram caracterizados de acordo com as suas propriedades físicas, químicas, mecânicas, microestruturais e fluidodinâmicas. A eficiência de filtração foi de 99,9% para todos os filtros estudados. Os filtros catalíticos de fibras naturais de sílica amorfa com níquel depositado sobre as fibras foram produzidos com sucesso através de duas técnicas diferentes, chamadas nova rota seca (*in situ*) e rota úmida. A nova rota seca (*in situ*) mostrou uma maior eficiência, em altas temperaturas, na conversão dos gases propano e propeno, atingindo conversões de 53% e

81%, respectivamente. Os filtros catalíticos obtidos mostraram-se promissores para serem usados na remoção de partículas e purificação de gases gerados no processo de combustão de veículos diesel.



## ABSTRACT

This research work aimed the investigation and characterization of the processing parameters to obtaining of catalytic fibrous filters produced from natural amorphous silica fibers, NASF (support/filter) and nickel (catalyst), by a new deposition route denominated dry route (*in situ*) in which the reduction of the added nickel oxide (NiO) and support/filter sintering occurs in a single heat-treatment step. Catalytic filters were also obtained by the wet route (impregnation), commonly used in the industry. Initially, aqueous suspensions containing NASF and bentonite (as binder) were prepared. The suspensions were homogenized, dried and disaggregated. The obtained dried material was then humidified (10 wt.%) and uniaxially pressed (5.4 MPa) by using a hydraulic press in a cylindrical matrix. The obtained compacts (supports/ceramic fibrous filters) were then heat-treated in the 900-1100°C temperature range for 30 min. The NASF were characterized by X-ray fluorescence (XRF), X-ray diffractometry (XRD), scanning electron microscopy (SEM), thermal analysis (DIL and DTA/TGA). The mechanical strength of the supports/fibrous filters ranged between 1.94 and 2.41 MPa. The porosity remained almost constant (62-65%) and the values obtained for the permeability  $k_1$  ranged from 4.18 to  $5.15 \times 10^{-12} \text{ m}^2$  and for  $k_2$  from 3.19 to  $4.70 \times 10^{-7} \text{ m}^2$ . In a second step, catalytic filters were obtained by the new route (dry-*in situ*), where NASF, bentonite and NiO (3.67 and 6.79%) were dry mixed and humidified. In the wet route the powder containing NASF and bentonite was added in a nickel nitrate solution (0.5M) and then stirred and heated at 70°C/180 min. In both routes the obtained powder was humidified and uniaxially pressed at 5.4 MPa. The green compacts were then heated up to 500°C/60 min at 5°C/min in a 5% $\text{H}_2$ /95% $\text{N}_2$  atmosphere for the NiO/Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> reduction and then the temperature was increased up to 1000°C/60 min at 10°C/min in  $\text{N}_2$  for sintering. The catalytic filters were characterized according to their physical, chemical, mechanical, microstructure and fluid dynamic properties. The filtration efficiency was of approximately 99.9% for all filters. Fibrous Ni-deposited natural amorphous silica catalytic filters were successfully produced through two different techniques named wet and dry routes. The new route dry (*in situ*) showed a higher efficiency at high temperatures, the conversion of propane and propylene gases, reaching conversions of 53% and 81% respectively. The catalytic filters obtained showed to be promising for use to remove particulates and purify the gases generated in the combustion process of diesel vehicles.



## LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1: Desenho esquemático da filtração de gases (TIENI, 2005)..</i>	<i>12</i>
<i>Figura 2: Curva típica tensão-deformação para uma cerâmica celular sob compressão. ....</i>	<i>22</i>
<i>Figura 3: Desenho esquemático das reações catalíticas .....</i>	<i>31</i>
<i>Figura 4: Esquema referente ao equipamento de permeação do Laboratório de Engenharia Química da UNAERP, Ribeirão Preto-SP. ....</i>	<i>41</i>
<i>Figura 5: Fotografias referentes ao porta-amostra para o ensaio de eficiência de filtração de aerossóis: (a) sem o catalisador e (b) com o catalisador.....</i>	<i>44</i>
<i>Figura 6: Desenho esquemático da bancada experimental. ....</i>	<i>45</i>
<i>Figura 7: Fotografia mostrando o reator de aço e inox projetado e utilizado nos testes. ....</i>	<i>45</i>
<i>Figura 8: Fotografia da bancada laboratorial com os controladores de vazão e do forno utilizado. ....</i>	<i>46</i>
<i>Figura 9: Difratogramas das amostras das fibras naturais de sílica amorfa no estado de fornecimento (a) e tratadas termicamente nas temperaturas indicadas por 30 min: (b) 600°C; (c) 900°C; (d)1150°C; (e)1300°C; (f)1400°C e (g)1500°C.....</i>	<i>50</i>
<i>Figura 10: Micrografias (MEV) das fibras naturais de sílica amorfa no estado de fornecimento: (a) Aumento: 100X e (b) Aumento: 500X.....</i>	<i>51</i>
<i>Figura 11: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura com câmara de aquecimento: (a) 882°C; (b) 915°C; (c) 998°C; (d) 1086°C e (e) 1348°C.....</i>	<i>52</i>
<i>Figura 12: Curva de retração linear das fibras naturais de sílica amorfa. ....</i>	<i>53</i>
<i>Figura 13: Curva de expansão térmica linear das fibras naturais de sílica amorfa obtida a partir de amostra compactada a 5,4 MPa e queimada a 1300°C por 30 min. ....</i>	<i>54</i>
<i>Figura 14: Curvas termogravimétrica e de análise térmica diferencial das fibras naturais de sílica amorfa. Taxa de aquecimento de 10°C/min em ar sintético. ....</i>	<i>55</i>
<i>Figura 15: Difratograma do óxido de níquel comercial.....</i>	<i>56</i>
<i>Figura 16: Micrografias do óxido de níquel comercial obtidas por microscópio eletrônico de varredura com alta resolução. a) Aumento: 50.000X e b) Aumento: 100.000X. ....</i>	<i>57</i>

<i>Figura 17: Densidade picnométrica (<math>\rho_p</math>) das FNSA e porosidade média aparente dos suportes/filtros fibrosos cerâmicos em função da temperatura de queima.</i> .....	58
<i>Figura 18: Micrografias (MEV) dos suportes/filtros fibrosos cerâmicos queimados em diferentes temperaturas: (a) 900°C; (b)1000°C e (c)1100°C por 30 min.</i> .....	59
<i>Figura 19: Micrografias (MEV) dos suportes/filtros fibrosos cerâmicos (embutidos em resina) queimados em diferentes temperaturas por 30 min: (a) 900°C; (b) 950°C; (c)1000°C; (d)1050°C e (e) 1100°C.</i> .....	60
<i>Figura 20: Distribuição do tamanho médio de fibras dos filtros nas diferentes temperaturas: (a) 900°C; (b) 950°C ; (c) 1000°C;(d) 1050°C e (e) 1100°C</i> .....	61
<i>Figura 21: Diâmetro médio de poros em função da temperatura de queima.</i> .....	62
<i>Figura 22: Retração térmica linear em função da temperatura de queima.</i> .....	63
<i>Figura 23: Queda de pressão nos suportes/filtros fibrosos cerâmicos em função da velocidade superficial do ar.</i> .....	65
<i>Figura 24: Constantes de permeabilidade darciana (<math>k_1</math>) e não darciana (<math>k_2</math>) em função da temperatura de queima dos suportes/filtros fibrosos cerâmicos.</i> .....	66
<i>Figura 25: Constantes de permeabilidade darciana (<math>k_1</math>) e não darciana (<math>k_2</math>) da literatura (Adapatado de INNOCENTINI et al, 2005 em SHEFFLER &amp; COLOMBO).</i> .....	67
<i>Figura 26: Eficiência de filtração em função da temperatura de queima.</i> .....	68
<i>Figura 27: Difratoograma dos filtros catalíticos obtidos pela nova rota seca (in situ): (a) antes do processo de redução; (b) após o processo de redução (3,67%Ni); (c) antes do processo de redução e (d) após o processo de redução (6,79%Ni).</i> .....	71
<i>Figura 28: Difratoograma do filtro catalítico obtido pela rota úmida (3,98% Ni): (a) antes do processo de redução e (b) após o processo de redução.</i> .....	72
<i>Figura 29: Micrografias (MEV) e mapeamento dos filtros catalíticos obtidos pela nova rota seca (in situ): (a, c , e) 3,67% Ni e (b, d, f) 6,79% Ni.</i> .....	74
<i>Figura 30: Micrografias (MEV) dos filtros catalíticos obtidos pela rota úmida (3,98% Ni) com <math>Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O</math> (0,5M).</i> .....	75
<i>Figura 31: Distribuição do tamanho médio de partículas de níquel sobre as fibras de sílica amorfa para os filtros catalíticos obtidos pela nova rota seca (in situ): (a) 3,67% Ni e (b) 6,79% Ni.</i> .....	77

<i>Figura 32: Distribuição do tamanho médio de partículas de níquel sobre as fibras de sílica amorfa para o filtro catalítico obtido pela rota úmida (3,98% Ni).</i> .....	78
<i>Figura 33: Curvas de queda de pressão em função da velocidade do ar em várias temperaturas de ensaio: nova rota seca (in situ) (a) 3,67% Ni; (b) 6,79% Ni e (c) rota úmida (3,98% Ni).</i> .....	80
<i>Figura 34: Constantes de permeabilidade em função da temperatura do ar para os filtros catalíticos nas diferentes rotas: (a) darciana (<math>k_1</math>); (b) não-darciana (<math>k_2</math>).</i> .....	82
<i>Figura 35: Eficiência global de filtração para os filtros catalíticos obtidos pela nova rota seca (in situ) e rota úmida.</i> .....	83
<i>Figura 36: Eficiência de conversão dos filtros catalíticos obtidos pela nova rota seca (in situ) e rota úmida: a) propano; b) propileno.</i> .....	86
<i>Figura 37: Eficiência de conversão do monóxido de carbono (CO) para os filtros catalíticos obtidos pela nova rota seca (in situ) e rota úmida.</i> .....	87



## LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1: Suportes mais utilizados comercialmente e suas áreas superficiais específicas.....</i>	<i>29</i>
<i>Tabela 2: Principais reações catalíticas em sistemas de exaustão de gases.....</i>	<i>32</i>
<i>Tabela 3: Dados referentes às condições de teste no cromatógrafo.....</i>	<i>47</i>
<i>Tabela 4: Composição química das fibras naturais de sílica amorfa (FNSA).....</i>	<i>49</i>
<i>Tabela 5: Porosidade média e resistência mecânica média à compressão dos suportes/filtros fibrosos cerâmicos.....</i>	<i>64</i>
<i>Tabela 6: Propriedades físicas, químicas e mecânica dos filtros catalíticos (rotas seca e úmida) e suporte/filtro fibroso. ....</i>	<i>70</i>





## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

CONAMA	Conselho Nacional do Meio ambiente
COV's	Compostos Orgânicos Voláteis
CTCmat	Centro de Tecnologia em Materiais
CVD	Deposição química por vapor
DIL	Dilatometria
DRX	Difratometria de raios X
DTA	Análise térmica diferencial
EPA	Agência de proteção ambiental
EEV	Enhanced environmentally friendly vehicle
Euro V e Euro VI	Padrões de emissões Européias
FNSA	Fibras Naturais de Sílica Amorfa
FRX	Fluorescência de raios X
FTP	Procedimento de teste Federal norte-americano
ICP-MS	Espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado
L	Espessura do meio
$k_1$	Permeabilidade Darciana
$k_2$	Permeabilidade não-Darciana
MEV	Microscopia eletrônica de Varredura
MP	Material particulado
$\mu$	Viscosidade dinâmica
$\rho$	Densidade do fluido
PVD	Deposição física por vapor
Re	Número de Reynolds
TCD	Detector de condutividade térmica
TGA	Análise Termogravimétrica
$v_s$	Velocidade de filtração



## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
1.1. Estrutura do trabalho .....	1
1.2. Justificativa .....	1
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>5</b>
2.1. Objetivo geral.....	5
2.2. Objetivos Específicos.....	5
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>7</b>
3.1. Poluição atmosférica .....	7
3.1.1. Combustão de diesel em veículos automotivos .....	8
3.2. Cerâmicas porosas.....	10
3.3. Filtros e Filtração .....	11
3.3.1. Filtração de gases.....	11
3.3.2. Filtros Cerâmicos.....	13
3.3.3. Filtros Fibrosos .....	14
3.3.4. Filtros catalíticos.....	15
3.4. Fibras naturais de sílica amorfa (Espongilito).....	16
3.5. Propriedades dos filtros cerâmicos.....	17
3.5.1. Fluidodinâmica: permeabilidade .....	18
3.5.2. Resistência mecânica .....	21
3.5.3. Eficiência de filtração de partículas.....	23
3.5.3.1. Fonte fixa .....	23
3.5.3.2. Fonte móvel.....	24
3.6. Catalisador e Catálise .....	25
3.6.1. Propriedades dos catalisadores .....	26
3.6.2. Catalisadores suportados .....	28
3.7. Reações catalíticas .....	30
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>33</b>
4.1. Matérias-primas e reagentes.....	33
4.2. Métodos.....	33
4.2.1. Preparação da suspensão cerâmica para a obtenção do pó .....	33
4.2.2. Processamento dos suportes /filtros fibrosos cerâmicos	33
4.2.3. Processamento dos filtros catalíticos .....	34
4.2.3.1. Nova rota seca.....	34
4.2.3.2. Rota úmida .....	34
4.3. Técnicas de caracterização .....	35
4.3.1. Caracterizações físicas e químicas.....	35

4.3.1.1. Espectrometria de fluorescência de raios X (FRX)	35
4.3.1.2. Área superficial específica (BET)	35
4.3.1.3. Medidas de densidade	36
4.3.1.4. Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS)	36
4.3.2. Caracterizações estruturais e microestruturais	36
4.3.2.1. Difração de raios X (DRX)	36
4.3.2.2. Microscopia eletrônica de varredura sem e com câmara de aquecimento	37
4.3.2.3. Análise de imagem	37
4.3.2.4. Coeficiente de variação da distância entre partículas	37
4.3.3. Caracterizações térmicas	38
4.3.3.1. Análise dilatométrica (DIL)	38
4.3.3.2. Análise termogravimétrica (ATG) e Análise térmica diferencial (ATD)	38
4.3.3.3. Medidas de retração diametral	38
4.3.4. Caracterização mecânica	39
4.3.4.1. Resistência mecânica à compressão	39
4.3.5. Caracterizações Fluidodinâmicas	39
4.3.5.1. Ensaio de permeabilidade	39
4.3.5.2. Ensaio de tortuosidade	42
4.3.6. Eficiência de filtração	42
4.3.7. Eficiência catalítica	44
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>49</b>
5.1. Caracterização das fibras naturais de sílica amorfa (FNSA)	49
5.1.1. Espectrometria de fluorescência de raios X (FRX)	49
5.1.2. Difração de raios X (DRX)	50
5.1.3. Microscopia eletrônica de varredura	51
5.1.4. Análise dilatométrica	52
5.1.5. Análise termogravimétrica (ATG) e Análise térmica diferencial (ATD)	54
5.2. Caracterização do óxido de níquel (NiO)	55
5.2.1. Difração de raio X (DRX)	56
5.2.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	56
5.3. Caracterização dos suportes/filtros fibrosos cerâmicos	57
5.3.1. Densidade picnométrica ( $\rho_p$ ) e porosidade média aparente	57
5.3.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	58
5.3.3. Análise de Imagem	59

5.3.4. Diâmetro médio de poros.....	62
5.3.5. Retração linear.....	63
5.3.6. Resistência mecânica à compressão .....	64
5.3.7. Permeabilidade a temperatura ambiente .....	64
5.3.8. Eficiência de Filtração .....	67
5.4. Caracterização dos filtros catalíticos.....	69
5.4.1. Características físicas, químicas e mecânicas.....	69
5.4.2. Difração de raios X (DRX).....	70
5.4.3. Microscopia eletrônica de varredura com mapeamento	72
5.4.4. Distribuição do tamanho médio de partículas.....	76
5.4.5. Permeabilidade a alta temperatura.....	78
5.4.6. Eficiência global de filtração .....	83
5.4.7. Eficiência catalítica.....	83
<b>6. CONCLUSÕES .....</b>	<b>89</b>
<b>7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>91</b>
<b>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>92</b>



# **1. INTRODUÇÃO**

## **1.1. Estrutura do trabalho**

O presente trabalho está estruturado em oito capítulos. O primeiro contém uma breve introdução sobre o tema desenvolvido e a justificativa do desenvolvimento deste trabalho. No segundo capítulo são apresentados os objetivos gerais e específicos. O terceiro capítulo compreende a revisão bibliográfica, onde estão presentes os aspectos teóricos fundamentais e específicos necessários para o entendimento e o desenvolvimento do trabalho. O quarto capítulo refere-se ao procedimento experimental empregado na preparação e caracterização dos suportes/filtros fibrosos cerâmicos e filtros catalíticos. No quinto capítulo, são apresentados os resultados e as discussões dos mesmos. Os sexto e sétimo capítulos apresentam as conclusões e sugestões para trabalhos futuros. Finalmente, no oitavo capítulo estão listadas as referências bibliográficas utilizadas para o desenvolvimento do trabalho.

## **1.2. Justificativa**

A elaboração e a implementação de novas regulamentações para emissões de veículos (Euro V, Euro VI e EEV) são um incentivo permanente para a indústria automotiva com relação ao desenvolvimento de novos conversores catalíticos. Um dos principais desafios é a manutenção e durabilidade em longo prazo, que é normalmente prejudicada devido aos efeitos dos agentes químicos e térmicos. O número de publicações que tratam do comportamento dos diferentes efeitos desses agentes e sua influência sobre o desempenho dos catalisadores de oxidação em veículos modernos movidos a diesel é significativamente menor (WINKLER, 2009).

Os sistemas de pós-tratamento de gases de escapamento para veículos a diesel devem operar em condições diferentes daquelas encontradas para os catalisadores de três vias utilizados em veículos a gasolina. Nos veículos diesel as emissões de monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos (HC), óxidos de nitrogênio (NOx) e material particulado devem ser convertidos em atmosfera rica em oxigênio. O crescente rigor da legislação de emissões tem levado ao desenvolvimento de vários conceitos de unidades catalíticas tais como, oxidação catalítica de diesel (DOC), filtro particulado do diesel (DPF) e

redução catalítica seletiva (SCR). Um desafio particular é integrar todos estes componentes dentro de um espaço muito limitado no compartimento do motor de um veículo (HERBST et al, 2010).

A baixa perda de carga no catalisador é importante para evitar sobrecarga de pressão na saída da turbina, nos motores turbo-comprimidos. A forma do catalisador é um parâmetro crucial a este respeito. Uma variedade de suportes peletizados com diferentes formas, mas também espumas e monólitos podem ser aplicados para atender as especificações de queda de pressão. A forma ótima do catalisador é um compromisso entre a queda de pressão e o desempenho do catalisador (HERBST et al, 2010).

Os filtros catalíticos têm sido estudados como uma tecnologia para reduzir a poluição atmosférica provenientes de fontes móveis e fixas. Estes filtros são capazes de remover o material particulado presente nos gases e simultaneamente reduzir os gases poluentes, tais como, monóxido de carbono, hidrocarbonetos e óxidos de nitrogênio, através de reações catalíticas que ocorrem na presença do catalisador. Devido à combinação de filtração e reação catalítica em uma única unidade, os custos de processamento, o investimento e a manutenção são reduzidos para esses filtros. Os filtros catalíticos devem exibir algumas propriedades tais como: estabilidade termoquímica e mecânica, alta eficiência de coleta do particulado, alta atividade catalítica, baixa queda de pressão e baixo custo (ENGELEN et al, 2003; FINO et al, 2004; SCHAUB et al, 2003; NACKEN et al, 2007; KIM et al, 2008).

Na busca por alternativas que possibilitem a redução da poluição atmosférica causada, em particular, pelos gases provenientes da combustão do diesel, este trabalho teve como objetivo principal o desenvolvimento de uma nova rota seca (*in situ*) de deposição do catalisador para a obtenção de filtros catalíticos. Teve como objetivo, também, depositar o catalisador pela rota úmida (impregnação de sal), normalmente utilizada na obtenção de catalisadores. O suporte/filtro fibroso cerâmico foi obtido a partir de fibras naturais de sílica amorfa (FNSA) e o níquel usado como catalisador foi depositado sobre a superfície das fibras. Filtros obtidos a partir de fibras são mais eficientes na coleta de partículas, ou seja, abrangem uma grande faixa de tamanhos de partículas. Além disso, são relativamente baratos, simples de operar e apresentam características importantes como a baixa queda de pressão. As fibras naturais de sílica amorfa (FNSA) são inertes quimicamente, possuem boa refratariedade e apresentam baixo coeficiente de expansão térmica, o que confere a essas fibras boa resistência ao choque térmico tornando-as fortes candidatas em aplicações que requerem variações



bruscas de temperaturas (SONG & PARK, 2006; SONG et al, 2006). Os gases poluentes avaliados, neste trabalho, foram o propano e propeno (hidrocarbonetos) e o monóxido de carbono que estão presentes em quantidades significativas nos gases gerados nos processos de combustão de veículos diesel. Para avaliar a eficiência de conversão destes gases, o níquel foi escolhido como catalisador, pois possui baixo custo, alta atividade para algumas reações e maior disponibilidade em relação aos metais nobres comumente usados, tais como platina e paládio.



## 2. OBJETIVOS

### 2.1. Objetivo geral

O objetivo principal deste trabalho de pesquisa é o processamento e a caracterização de filtros catalíticos, obtidos a partir de fibras naturais de sílica amorfa, por uma nova rota de deposição do catalisador, rota seca (*in situ*). Buscou-se, com isso, comparar as propriedades dos filtros catalíticos obtidos por esta rota com filtros catalíticos obtidos pela rota úmida (impregnação de sal) bastante utilizada na preparação de catalisadores. Os resultados foram avaliados com relação às vantagens e desvantagens, viabilidade e eficiência de cada processo. Com este propósito, os seguintes objetivos específicos do trabalho foram definidos.

### 2.2. Objetivos Específicos

- Caracterizar as fibras naturais de sílica amorfa (FNSA), do ponto de vista de suas propriedades físicas e químicas com o objetivo de se obter informações sobre sua composição química, estrutura, morfologia e comportamento térmico para o projeto de suportes catalíticos com propriedades adequadas para sistemas de exaustão de gases de combustão de veículos diesel.
- Preparar suspensões cerâmicas aquosas contendo as fibras naturais de sílica amorfa e bentonita para produzir suportes/filtros fibrosos cerâmicos, por meio de compactação uniaxial, com porosidades/permeabilidades e resistências mecânicas adequadas para a aplicação desejada.
- Determinar as temperaturas de sinterização das fibras para definição do ciclo térmico de processamento dos compactos fibrosos.
- Caracterizar os suportes/filtros fibrosos cerâmicos obtidos do ponto de vista de suas propriedades típicas.
- Depositar o catalisador sobre os suportes/filtros fibrosos pela nova rota de deposição seca (*in situ*) com dois percentuais (3,67 e 6,79% em massa) de óxido de níquel (NiO) e também depositar pela rota úmida utilizando como

precursor nitrato de níquel hexahidratado  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , para se obter informações sobre a facilidade e eficiência de processo e as vantagens e desvantagens em cada caso.

- Determinar as propriedades físicas, mecânicas e fluidodinâmicas dos filtros fibrosos catalíticos visando obter informações sobre seu comportamento com relação aos suportes/filtros fibrosos não catalisados.
- Determinar a eficiência de filtração das partículas para avaliação do desempenho dos suportes/filtros fibrosos produzidos.
- Determinar a eficiência de conversão dos gases monóxido de carbono (CO) e hidrocarbonetos (propano e propileno), em bancada laboratorial, para avaliação do desempenho do catalisador depositado (Ni).

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Poluição atmosférica

A contaminação do ar atmosférico pode ser classificada em dois tipos: sólidos suspensos (poeira, fuligem e fumaça) e gotículas de líquido (névoa, neblina), por um lado, e a poluição gasosa, onde o gás contaminante se mistura molecularmente com o ar. Os poluentes são divididos em dois grupos: os poluentes primários e os secundários. Os primários são emitidos diretamente na atmosfera, sendo eles: monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos (HC), óxidos de nitrogênio (NO e NO<sub>2</sub>), dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>), e material particulado (MP). As principais fontes dos hidrocarbonetos e compostos orgânicos voláteis (COV's) são os combustíveis parcialmente queimados ou não queimados emitidos pelos veículos automotores, depósitos e evaporação de derivados de petróleo. Os poluentes secundários, que são produzidos pela interação entre os poluentes primários ou com a radiação solar são: ozônio, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, entre outros. A crescente preocupação com os problemas ambientais em decorrência das emissões de fontes móveis (automóveis) e fontes fixas (indústrias) tem levado a adoção de regulamentações rigorosas. O transporte rodoviário contribui com 46% do total de emissões de NO<sub>x</sub>, 57% do total das emissões de CO e 31% do total de emissão de HC (CÓNSUL et al, 2004; DE OLIVEIRA et al, 2004, ROY et al, 2007).

As normas de emissão automotivas estão se tornando cada vez mais rigorosas o que exige uma contínua melhoria nos sistemas de tratamentos dos gases de escapamento. Ainda, as emissões na partida a frio podem representar mais de 50% do total das emissões de um ciclo de testes (FTP). Uma das formas de reduzir a poluição do ar, através da limpeza dos gases, é o uso de filtros catalíticos para combustíveis fósseis (motores a diesel), incineradores de resíduos, caldeiras, gaseificação da biomassa, entre outras. Esses filtros são capazes de remover o material particulado dos gases e, simultaneamente, reduzir os poluentes químicos (por exemplo, óxido de nitrogênio, dioxinas, compostos orgânicos voláteis e material carbonáceo, etc.) através de reação catalítica (ENGELEN et al, 2003; FINO et al, 2004; SANTOS & COSTA, 2009, SCHAUB et al, 2003).

Atualmente, os sistemas catalíticos usados em motores a diesel permitem a remoção dos HC, CO, NO<sub>x</sub> presentes nos gases de escape quando o combustível apresenta baixo teor de enxofre (<30ppm).

Entretanto, o problema mais grave é a remoção das partículas de aerossol. Atualmente, a remoção (limpeza do sistema) destas partículas é alcançada principalmente pela captura por filtros cerâmicos. A dificuldade é que as partículas são muito pequenas com diâmetros menores que  $0,5 \mu\text{m}$  e têm baixa densidade nos gases de escape (IVANOVA et al, 2009).

No Brasil, o CONAMA que tem a responsabilidade de estabelecer padrões e métodos ambientais. O controle da poluição do ar por veículos automotores é realizado pelo PROCONVE (Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores) em nível nacional. Este programa inclui a fiscalização do material particulado em veículos diesel, inspeções, treinamento e orientação às transportadoras e até a aplicação de multas aos veículos em circulação. De acordo com a resolução do CONAMA 415 de 2009, a partir de 2013 os limites máximos de emissão de poluentes provenientes do escapamento de veículos automotores de diferentes portes estabelecidos são:

- monóxido de carbono (CO): 1,30-2,0 g/km;
- hidrocarbonetos totais (THC), somente para veículos a gás natural: 0,30-0,50 g/km;
- hidrocarbonetos não metano (NMHC): 0,05-0,06 g/km;
- óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>): 0,08 g/km;
- material particulado (MP) p/ ciclo Diesel: 0,030 g/km.

### **3.1.1. Combustão de diesel em veículos automotivos**

O diesel é um combustível derivado do petróleo constituído, predominantemente, de hidrocarbonetos alifáticos contendo de 9 a 28 átomos de carbono na cadeia. Além disso, o diesel contém outros compostos, tais como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e seus derivados alquílicos. Possui também um teor relativamente elevado de enxofre, que varia de 0,1 a 0,5%. Comercialmente, a composição do diesel varia muito, devido a diferentes origens do petróleo utilizado como matéria-prima e devido aos diferentes processos de seu refino (BRAUN et al, 2003).

Os motores a diesel são considerados os mais eficientes motores de combustão interna. Devido a sua alta eficiência, baixo custo de operação, alta durabilidade e confiabilidade os motores a diesel são amplamente utilizados em todo o mundo. A elevada concentração de oxigênio (razão ar/combustível maior do que 20) resulta em redução nas emissões de CO e hidrocarbonetos. Recentemente, os motores a diesel alcançaram um crescimento no mercado de veículos leves (60% das

vans comerciais são equipadas com este tipo de motores), especialmente naquelas áreas onde o custo do combustível é elevado. Na Ásia e na Europa, em particular, é esperado que as vendas cresçam consideravelmente ao longo dos próximos anos (ANEGGI et al, 2008; FINO, 2007; MATHUR & CHAVAN, 2008).

Nos últimos anos, o número de veículos com motores a diesel vem aumentando, originando, conseqüentemente, uma maior concentração de material particulado (MP) e óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ) na atmosfera urbana. Os materiais particulados (MP) e os  $\text{NO}_x$  são os principais poluentes produzidos por este tipo de veículo. No entanto, outros poluentes regulamentados que estão presentes nos gases de escape de motores a diesel são o monóxido de carbono, hidrocarbonetos e dióxido de enxofre (GROSS et al, 2009). A emissão de material particulado é um dos grandes problemas de motores a diesel. Desde os anos de 1980, vários estudos têm sido focados no desenvolvimento de filtros particulados para diesel. No ano de 1989, a Donaldson Inc. introduziu o primeiro filtro particulado de diesel para aplicação em veículos pesados. A Peugeot Citroen (PSA) lançou com sucesso o primeiro sistema de controle de particulado de diesel na série 607 (veículos leves europeus de passageiros) em 2000. Os futuros filtros de particulados de diesel devem ter alta eficiência de filtração, baixa queda de pressão, capacidade de operação contínua em todas as condições de operação do motor, e durabilidade em todo tempo de vida do motor. Idealmente, a filtração deve ocorrer sem um aumento significativo na queda de pressão através do filtro sobre uma ampla faixa de temperatura. Devido a estes requisitos, as cerâmicas estão se tornando materiais escolhidos para aplicação como filtros (PYZIK & LI, 2005).

Durante a operação dos motores a diesel, o material particulado, que é referido como fuligem, é gerado a partir da combustão incompleta do combustível diesel. As partículas do diesel, bem como as partículas formadas a partir de outros processos de combustão, são uma mistura complexa de carbono elementar, uma variedade de hidrocarbonetos, compostos sulfurosos e outras espécies. As partículas diferem no tamanho, composição, solubilidade e nas suas propriedades tóxicas. As partículas típicas do diesel são aglomerados constituídos principalmente por partículas esféricas com diâmetros em torno de 15-40 nm (BURTSCHER, 2005; PYZIK & LI, 2005).

Os filtros catalíticos consistem em um suporte poroso revestido com um catalisador, a fim de que as partículas de fuligem sejam aprisionadas e oxidadas a baixas temperaturas, evitando assim a queda de pressão no filtro devido à acumulação de fuligem. Existem três fases

envolvidas neste sistema, duas delas são sólidas (fuligem e catalisador) e uma terceira é o gás (principalmente oxigênio e produtos de combustão: dióxido de carbono e água). Uma vez que a temperatura dos gases de escape pode ser menor do que 200°C para carros leves ou acima de 600°C para caminhões pesados, o catalisador deve ser ativo a baixa temperatura e deve ter boa estabilidade a alta temperatura (GROSS et al, 2009; MATHUR & CHAVAN, 2008; PERALTA et al, 2009).

### **3.2. Cerâmicas porosas**

As questões ambientais têm exigido uma atenção mundial, visto que têm relação direta com a qualidade da vida no planeta. Dentre essas questões estão às emissões de poluentes e de gases promotores do efeito estufa. O aumento das fontes de poluição é devido ao crescimento das indústrias e da ampliação das necessidades de transporte e geração de energia (TAKAHASHI et al, 2009).

Uma forma de atenuar os problemas causados pelas fontes poluidoras é investir em sistemas de pós-tratamentos. Eles devem ser capazes de minimizar os problemas ambientais, mas também fornecer um sistema de reciclagem dos resíduos gerados. Uma das formas de adequar o material com a preocupação ambiental é a incorporação de poros dentro de uma microestrutura cerâmica. As cerâmicas porosas possuem muitas propriedades importantes, tais como, alta permeabilidade, alta área superficial, boas características de isolamento elétrico, baixa densidade, baixa condutividade térmica, alta resistência mecânica e elevada resistência ao ataque químico. Estas propriedades tornam as cerâmicas porosas adequadas para diferentes aplicações, tais como filtros para purificação de metais fundidos, filtros industriais para gases quentes, filtros para motores a diesel, queimadores de gases, membranas, sensores, suportes de catalisadores, cerâmicas piezoelétricas, biomédicas e materiais de construção. Para atender essas aplicações, as cerâmicas porosas são preparadas para ter diferentes morfologias e distribuição de tamanho de poros utilizando diferentes técnicas de formação de poros (DUTRA & PONTES, 2002; TAKAHASHI et al, 2009; VOGT et al, 2007; YAO et al, 2006).

A porosidade é um fator importante que influencia na reatividade química e nas interações físicas dos sólidos com gases e líquidos. A topologia da estrutura porosa é uma característica microestrutural muito importante em um sólido poroso, porque influencia nas propriedades físicas e mecânicas, e controla a durabilidade do material. O comportamento físico e mecânico de um material poroso é fortemente



afetado pela distribuição do tamanho de poros. Materiais com o mesmo volume total de poros podem exibir diferentes desempenhos físico e mecânico, dependendo da estrutura dos poros e, mais especificamente, da relação entre poros pequenos e grandes. A densidade, área superficial e resistência mecânica são dependentes da porosidade e da estrutura do poro do sólido envolvido (KIM et al, 2004; PIPILIKAKI & BEAZI-KATSIOTI, 2009).

Existem vários métodos de processamento disponíveis para a conformação e obtenção de cerâmicas porosas, como réplica de esponja polimérica por “dip coating”, espumação direta em suspensões cerâmicas, pirólise de precursores pré-cerâmicos, queima de compactos de pós cerâmicos utilizando fase formadora de poros, geração de bolhas em uma suspensão ou em estado verde durante tratamento térmico, sinterização reativa, controle das condições de sinterização para se obter uma densificação parcial, empilhamento de grânulos ou fibras pré-sinterizados, sol gel e gelcasting (HONG et al, 2009; MONTANARO et al, 1998). Sendo assim, é possível obter uma microestrutura com diferentes tamanhos de poros que podem variar numa ampla faixa que vai de nanômetros até alguns milímetros (SEPULVEDA, 1997).

### **3.3. Filtros e Filtração**

A filtração de gases, utilizando meios porosos, é um método eficaz para remover partículas em gases poluentes e é utilizada em várias aplicações tecnológicas. O material utilizado para a preparação dos filtros deve ser refratário, ter boa resistência mecânica, estabilidade térmica, resistência ao choque térmico, ser eficiente na remoção do material particulado, entre outras. Os filtros cerâmicos comumente utilizados em limpeza de gases são do tipo granulares (partículas) e fibrosos (DEUSCHLE et al, 2008; FREITAS et al, 2006).

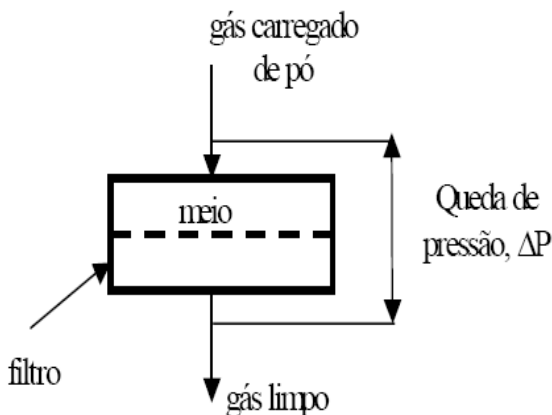
#### **3.3.1. Filtração de gases**

A separação de material particulado, presente em fluxos gasosos, é de primordial importância em muitas aplicações, tais como, redução da emissão de poluentes presentes na exaustão de gases em motores automotivos, controle da poeira gerada em processos industriais, proteção respiratória, entre outras aplicações. Os gases gerados por diferentes processos tecnológicos devem ser previamente limpos para evitar os danos aos equipamentos ou componentes, e também para estar

dentro das regulamentações ambientais (FREITAS et al, 2006; LEUNG & HUNG, 2008).

O processo de filtração envolve a separação de partículas suspensas em um fluido (líquido ou gás) através de meios porosos, ou seja, consiste basicamente na passagem de um gás contendo material particulado por um meio filtrante tendo como finalidade separar as partículas contidas no gás (Figura 1). O processo de filtração pode ser dividido em três etapas características essenciais (DEUSCHLE et al, 2008; TIENI, 2005):

- ❖ A filtração das partículas que resulta na deposição do material particulado no filtro.
- ❖ A regeneração ocasional do sistema de filtro no caso de sistemas de filtros de gases.
- ❖ Dependendo das condições de filtração e regeneração, pode ocorrer a reestruturação dos depósitos coletados no filtro que influenciam as características adicionais da filtração.



**Figura 1:** Desenho esquemático da filtração de gases (TIENI, 2005).

Os parâmetros mais importantes no processo de filtração são: velocidade superficial do gás, queda de pressão no filtro, concentração de pó e eficiência de coleta (STEFFENS, 2007).

O tempo de vida útil do filtro é um parâmetro muito importante. Os filtros sofrem entupimento com o tempo de uso. As partículas coletadas formam uma camada sobre a superfície do filtro, conhecida como torta de filtração. A camada cresce com o tempo e as partículas depositadas podem modificar a forma do coletor e também causar modificações estruturais no filtro, produzindo assim um aumento na queda de pressão. Quando a queda de pressão atinge valores críticos, o filtro deve ser limpo ou substituído (MOLDAVSKY et al, 2006; SALEEM & KRAMMER, 2007; STEFFENS, 2007).

### **3.3.2. Filtros Cerâmicos**

Filtros cerâmicos, filtros de leito granular, filtros fibrosos e outros sistemas de filtros têm sido amplamente utilizados em muitos processos industriais como uma tecnologia de controle da poluição atmosférica, como por exemplo, na limpeza de gases. O uso destes filtros para a limpeza de gases é devido a sua alta eficiência de separação e excelente estabilidade térmica e química. A habilidade de suportar temperaturas acima de 500°C com alta eficiência fizeram dos filtros cerâmicos umas das tecnologias mais bem sucedidas para a limpeza de gases quentes. O material utilizado para a preparação destes filtros deve ser refratário, resistir a tensões termomecânicas, ser eficiente na remoção de impurezas, ser inerte em relação ao material filtrado, ser permeável e resistente ao choque térmico (CHEN & HSIAU, 2009; FREITAS et al, 2006; HEIDENREICH et al, 2008; SALVINI et al, 2001).

Os filtros cerâmicos para limpeza de gases podem ser divididos em duas categorias, fibrosos e granulares, de acordo com a sua estrutura. Os filtros fibrosos são caracterizados pela presença de um conjunto de inclusões muito longas, chamadas de fibras, que podem ser naturais ou sintéticas, retas ou curvas, dispostas randomicamente ou em malhas regulares. Geralmente, são feitos de alumina, aluminosilicatos ou de filamentos de zircônia que variam de 2 a 20 µm de diâmetro, com porosidades geralmente entre 80-90%. Estes filtros fibrosos permitem remover partículas micrométricas e sub-micrométricas, apresentando assim alta eficiência de coleta, baixa queda de pressão, porém resistência mecânica relativamente baixa. Já os filtros granulares são caracterizados pela presença de um conjunto de partículas ou grãos, dispostos randomicamente ou de maneira regular. São feitos de alumina, sílica, carbetos de silício, aluminosilicatos, mulita ou a combinação destes, com porosidades que variam de 40 a 60%. Possuem uma boa

resistência mecânica, mas uma permeabilidade relativamente baixa (FREITAS et al, 2006; LISBOA, 2000; PODGÓRSKI et al, 2006).

Uma nova categoria de filtros cerâmicos tem alcançado espaço entre as categorias de filtros. São os filtros de dupla-camada. Cada camada pode ser otimizada de acordo com os requisitos desejados para o produto, combinando as melhores propriedades de ambos os filtros fibrosos e granulares. A camada do suporte é feita com uma espuma cerâmica altamente porosa, que fornece uma boa integridade mecânica, resistência térmica e quase nenhuma resistência ao fluxo de gás. A camada de filtração, por outro lado, é feita com uma membrana granular depositada na superfície da camada do suporte, fornecendo uma barreira física para a coleta de pequenas partículas com uma queda de pressão mínima (FREITAS et al, 2006).

Os filtros devem apresentar alta permeabilidade, eficiência de retenção de partículas e boa resistência mecânica. Estes parâmetros são influenciados pela estrutura celular. Poros grandes favorecem a permeabilidade, mas reduzem a eficiência de coleta das partículas. Poros pequenos aumentam a eficiência de retenção das partículas, porém aumentam a queda de pressão através do filtro. A porosidade e o tamanho de poro são essenciais na avaliação do desempenho do filtro (SALVINI et al, 2002).

### **3.3.3. Filtros Fibrosos**

A filtração utilizando filtros fibrosos é um dos métodos mais simples e eficientes para separar material particulado presente em fluidos e estes filtros são utilizados em diversas aplicações, tais como, suporte de catalisadores, filtros para gases quentes, fabricação de compósitos, trocadores de calor, isolamentos térmicos e acústicos, células a combustível e em biomateriais. A microestrutura, a composição e os métodos de processamento são diferentes para cada tipo de aplicação (DAVIS & MARSHALL em SHEFFLER & COLOMBO, 2005; DUNNETT et al, 2006; TAMAYOL & BAHRAMI, 2009).

Os filtros fibrosos são constituídos de muitas fibras entrelaçadas, de tamanhos variados, posicionadas, mais ou menos, na direção normal do fluxo do fluido. O fluido atravessa as regiões entre as fibras e as partículas que estão suspensas no fluido são coletadas e depositadas na superfície das fibras (DUNNETT et al, 2006).

Os materiais fibrosos são caracterizados por apresentarem uma elevada área de superfície em relação ao volume. Essa elevada área de

superfície aumenta, significativamente, a probabilidade da deposição das partículas de aerossol na superfície das fibras, aumentando a eficiência de coleta do filtro. As redes de fibras devem ser suficientemente abertas para que a resistência ao fluxo de ar seja baixa e com isso permita que as partículas atravessem entre as fibras. A filtração, utilizando filtros obtidos a partir de fibras, é um dos principais métodos utilizados para remover partículas em toda faixa de tamanho que ficam suspensas em fluxos gasosos. Os meios fibrosos apresentam baixo peso, elevada permeabilidade e tamanho de poros pequenos e, além disso, apresentam uma boa relação custo-benefício, sendo simples de operar e relativamente baratos, promovendo os meios mais eficientes de coletar partículas (MÜLLER, 2008; SONG & PARK, 2006).

Tendências recentes são desenvolver diferentes formas para promover a eficiência de filtração de material particulado em filtros fibrosos. Uma das formas possíveis é a preparação de fibras extremamente finas na escala nanométrica a fim de aumentar a área de superfície específica de filtração (LEUNG & HUNG, 2008).

Os meios fibrosos podem ser classificados em tecidos, não tecidos e meios sinterizados em forma de velas, cartuchos e sacos. Para aplicações em temperatura ambiente, os materiais fibrosos são feitos de papel, algodão, lã ou materiais sintéticos, tais como poliamida, poliéster, polietileno e poliacrilonitrila. Em filtrações a temperaturas elevadas, as fibras são fabricadas com polímeros especiais (Nomex, Teflon), metais ou ligas metálicas (cobre, bronze, aço inox), e principalmente por cerâmicas, tais como alumina, mulita, zircônia e sílica (INNOCENTINI et al em SHEFFLER & COLOMBO, 2005)

As duas principais características de desempenho dos filtros fibrosos são a queda de pressão e a eficiência de coleta da partícula. Estes parâmetros dependem da estrutura dos filtros (densidade, diâmetro da fibra e espessura), das condições de operação (velocidade de filtração e temperatura) e das características dos aerossóis filtrados (densidade, tamanho e distribuição de partículas) (SONG et al, 2006).

#### **3.3.4. Filtros catalíticos**

Os filtros catalíticos são a combinação de filtração e reação catalítica em uma única unidade. Desta forma, os custos de processamento, bem como os custos de investimento e manutenção são reduzidos pela combinação de duas unidades em uma apenas (NACKEN et al, 2007).

Filtros cerâmicos para gases quentes com uma fina membrana externa de filtração e o catalisador integrado na estrutura do suporte do filtro podem ser utilizados para alcançar uma eficiente remoção das partículas, uma eficiente remoção de NO<sub>x</sub> e também uma eficiente oxidação catalítica dos compostos orgânicos voláteis (COV's). Os filtros catalíticos utilizam um suporte poroso para o catalisador. As partículas são removidas primeiramente na superfície do filtro catalítico e os gases indesejados são tratados quando passam pela camada catalítica do suporte. O catalisador é aplicado na forma de uma camada diretamente na superfície do suporte que constitui o filtro, o qual pode ser rígido (filtros tubos feitos de grânulos sinterizados) ou flexível (tecidos fibrosos metálicos ou cerâmicos) (FINO et al, 2004; HEIDENREICH et al, 2008; KIM et al, 2008).

Quando os filtros cerâmicos são dopados com compostos de metais de transição, uma alta eficiência de separação do material particulado e atividade catalítica para a remoção de óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>), monóxido de carbono (CO) e hidrocarbonetos (HC) podem ser obtidas. Uma vez ativado o filtro com uma espécie catalítica apropriada, este deve separar o material particulado, e ao mesmo tempo, converter cataliticamente os gases poluentes que passam através da estrutura interna do filtro (FINO et al, 2004).

Os filtros catalíticos devem exibir algumas propriedades tais como:

- Estabilidade termoquímica e mecânica;
- Alta eficiência de separação do particulado;
- Alta atividade catalítica;
- Baixa queda de pressão;
- Baixo custo.

#### **3.4. Fibras naturais de sílica amorfa (Espingiloto)**

O espongiloto é um depósito mineral de sílica biogênica formado e precipitado em ambientes lênticos continentais. O termo sílica biogênica é uma determinação química utilizada para descrever uma forma amorfa de sílica, biogenicamente precipitada por vários organismos aquáticos, como diatomáceas, protozoários, esponjas, crisófitas e silicoflagelados. Essa sílica também é conhecida por opala biogênica ou simplesmente opala. As fibras naturais de sílica amorfa são obtidas a partir do beneficiamento do minério espongiloto. Este minério é constituído, particularmente, por espículas silicosas (pequenas agulhas

de sílica amorfa hidratada ou opala) de esponjas e, além disso, apresenta outros compostos como alumina, ferro e metais alcalinos, argila, carapaças de diatomáceas e matéria orgânica. As esponjas utilizam as espículas como suporte em sua estrutura. Após a morte das esponjas as espículas silicosas são depositadas (acumuladas) nos sedimentos de lagoas. A utilização destas espículas, na forma de fibras de sílica, necessita de um beneficiamento. Os únicos depósitos minerais, com utilização economicamente viável, são o espongilito e o diatomito que são formados pela fossilização dos restos inorgânicos produzidos pelas esponjas e diatomáceas. Existem aproximadamente 5000 espécies de esponjas conhecidas, dentre essas, cerca de 150 de água doce (CONLEY, 1998; ESPER, 2000; SILVA, 2004).

O espongilito é conhecido no Brasil como pó-de-mico sendo seu uso restrito a aplicações com menor valor agregado como matéria-prima secundária na fabricação de cerâmica vermelha (tijolos e telhas), composição de massas para a produção de peças cerâmicas rudimentares e como reforço em polímeros. A avaliação geológica dos depósitos de espongilitos estima uma reserva de 5 milhões de tonelada em todo país, o que incentiva o desenvolvimento de aplicações de maior valor agregado para este material. As ocorrências dos depósitos de espongilito estão em uma ampla região que se estende do sudoeste de Minas Gerais, Goiás, Mato Grosso do Sul, São Paulo e Rio Grande do Norte. No Brasil, os depósitos de espongilito são essencialmente constituídos por opala que são espículas de sílica amorfa hidratada. A opala faz parte do grupo da sílica, e apresenta composição química  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Ela é amorfa, maciça, e se diferencia das outras variedades criptocristalinas do quartzo por ser amorfa e possuir menor peso específico (ESPER, 2000; SILVA, 2004; VOLKMER-RIBEIRO et al, 1998; VOLKMER-RIBEIRO & MOTTA, 1995).

As fibras naturais de sílica amorfa, após o beneficiamento, apresentam comprimentos médios de 200 a 600  $\mu\text{m}$  e diâmetros médios de 10  $\mu\text{m}$ . Apresenta densidade volumétrica de 1,8  $\text{g}/\text{cm}^3$  com área superficial de 0,5 a 0,7  $\text{m}^2/\text{g}$  e sua cor varia de branco a bege claro (ESPER, 2000).

### **3.5. Propriedades dos filtros cerâmicos**

As propriedades que os filtros cerâmicos devem apresentar para uma boa eficiência de remoção de impurezas estão discutidas nas próximas seções. As propriedades são permeabilidade, que indica a maior ou menor facilidade à passagem do fluido pelo meio poroso e a

resistência mecânica adequada para o manuseio e limpeza do filtro. Por fim, a eficiência de filtração do material particulado (impurezas).

### 3.5.1. Fluidodinâmica: permeabilidade

Uma das propriedades mais importantes de filtros cerâmicos é a permeabilidade, pois esta influencia diretamente a queda de pressão durante a filtração. A permeabilidade é uma medida macroscópica da facilidade com que um fluido pode escoar através de um meio poroso. Uma descrição apropriada da permeabilidade para uma determinada aplicação deve combinar aspectos do fluido, estrutura porosa e do fluxo. A complexa interação entre o fluido e o meio poroso causa uma transformação na energia do sistema, geralmente associada a uma diminuição da pressão exercida pelo fluido no meio poroso. A queda de pressão é influenciada não só pelas condições operacionais (velocidade do gás, temperatura, etc), mas também pelas constantes de permeabilidade do meio, que são características apenas da estrutura porosa (INNOCENTINI & PANDOLFELLI, 1999; INNOCENTINI et al, 2009a; ISOB et al, 2007).

A permeabilidade pode ser determinada pela equação de Forchheimer (equação 1), que apresenta uma relação parabólica entre a queda de pressão e a velocidade do fluido. O termo  $\mu v_s/k_1$  representa a contribuição das forças viscosas na interação entre fluido-sólido sobre a queda de pressão. O termo  $\rho v_s^2/k_2$  representa as forças inerciais ou cinéticas. Por efeitos viscosos, o fluido perde energia devido ao atrito entre as partículas do fluido, onde quanto maior a viscosidade do fluido, maior será o atrito e conseqüentemente a transformação da energia de pressão em calor. Esta conversão é fortemente influenciada pelas paredes, quanto maior a área de contato, maior será a resistência ao escoamento do fluido. Os efeitos inerciais ou cinéticos são causados pela presença de recirculações, efeitos de camada limite e eventualmente transição para turbulência originados principalmente devido à tortuosidade do meio poroso. A transição para turbulência ocorre quando o número de Reynolds baseado no diâmetro de poros excede um valor de 300. A transição para turbulência aumenta a diminuição de energia. Desta forma, quanto maior a energia cinética do fluido, mais turbulento será o escoamento e maior a perda de energia. A tortuosidade representa o comprimento do caminho que o fluido percorre no interior dos poros dividido pela espessura do meio poroso. Quanto mais tortuoso o meio poroso, maior interação entre as camadas do fluido e as paredes



dos poros. A predominância de um ou de outro termo é função da faixa de velocidade utilizada. Em baixas velocidades apenas o primeiro termo é significativo, reduzindo assim a equação de Forchheimer à lei de Darcy (equação 2) (SALVINI et al, 2000; INNOCENTINI & PANDOLFELLI, 1999).

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{\mu}{k_1} v_s + \frac{\rho}{k_2} v_s^2 \quad (1)$$

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{\mu}{k_1} v_s \quad (2)$$

Para fluidos compressíveis (gases) tem-se (equação 3):

$$\Delta P = \frac{P_i^2 - P_o^2}{2P} \quad (3)$$

E para fluidos incompressíveis (líquidos) tem-se (equação 4):

$$\Delta P = P_i - P_o \quad (4)$$

onde  $P_i$  e  $P_o$  são, respectivamente, as pressões absolutas do fluido na entrada e na saída do filtro,  $\mu$  e  $\rho$  são, respectivamente, a viscosidade e densidade do fluido,  $L$  é a espessura do meio e  $v_s$  é a velocidade de superficial do ar dada pela razão entre a vazão volumétrica e a área da seção transversal perpendicular ao escoamento do fluido.  $P$  é a pressão do fluido ( $P_i$  ou  $P_o$ ) para qual a velocidade  $v_s$ ,  $\mu$  e  $\rho$  são medidas ou calculadas. Os parâmetros  $k_1$  e  $k_2$  são normalmente denominados a permeabilidade darciana e não-darciana, respectivamente (INNOCENTINI et al, 2009b).

As equações de Darcy e Forchheimer relacionam a queda de pressão com a velocidade do fluido permeante. A diferença entre elas é que na equação de Darcy existe uma dependência linear entre a queda de pressão e a velocidade do fluido e na equação de Forchheimer essa dependência é parabólica (INNOCENTINI & PANDOLFELLI, 1999).

Para testes realizados com ar em alta temperatura, uma vez que ocorrem alterações nas propriedades do fluido, é necessário efetuar a correção dos valores da densidade e viscosidade do ar através das equações (5) e (6):

$$\rho_{ar}(T) = \rho_r \frac{T_r}{T} \frac{P}{P_r} \quad (5)$$

$$\mu_{ar}(T) = 1,73 \times 10^{-5} \left( \frac{T}{273} \right)^{1,5} \left( \frac{398}{T+125} \right) \quad (6)$$

onde  $\rho_r$  = densidade do ar na temperatura de referência ( $T_r$ ) e pressão de referência ( $P_r$ ).

Como a velocidade do ar ( $v_{so}$ ) é somente calculada na temperatura ambiente ( $T_{amb}$ ) e pressão ambiente ( $P_{amb}$ ), a velocidade real na saída da amostra durante a realização do ensaio é calculada através da equação (7) (INNOCENTINI et al, 2001):

$$v_s(T) = v_{so} \frac{T}{T_{amb}} \frac{P_{amb}}{P} \quad (7)$$

### **Permeabilidade em meios fibrosos**

A permeabilidade é uma propriedade do material que depende apenas da microestrutura do material. A microestrutura de materiais fibrosos, em geral, pode ser dividida em três categorias principais: estruturas alinhadas, onde os eixos das fibras cilíndricas são orientados perpendicularmente ou paralelamente no sentido do fluxo, estruturas em camadas, onde os eixos das fibras cilíndricas ficam orientados randomicamente no plano perpendicular em direção ao fluxo do fluido e estruturas randômicas, onde os eixos das fibras são arrançados randomicamente em todas as direções espaciais. O alinhamento e a uniformidade da distribuição espacial das fibras possuem grande influência na resistência ao escoamento. Fibras orientadas no sentido do fluxo apresentam resistência ao escoamento menor do que as fibras que

estão orientadas perpendicularmente ao fluxo de escoamento (JACKSON & JAMES, 1986; JAGANATHAN et al, 2008a).

A queda de pressão causada pelos filtros fibrosos tem sido estudada por muitos anos e inúmeras correlações analíticas, numéricas e empíricas estão disponíveis para tal meio. Em quase todos os modelos, o filtro é assumido como sendo constituído por fibras com distribuição de diâmetro de fibras unimodal. No entanto, a grande parte dos filtros fibrosos é constituída por misturas de fibras grossas e finas com diâmetros médios muito diferentes. Isto é frequente, onde a resistência mecânica e a eficiência de filtração são importantes. As fibras finas contribuem para a alta eficiência de filtração (alta eficiência de coleta para uma determinada queda de pressão) enquanto as fibras grossas contribuem para a rigidez do meio (JAGANATHAN et al, 2008b).

Devido ao caráter aleatório das estruturas micro porosas, a determinação da exata permeabilidade em meios fibrosos é altamente improvável. Como resultado, simplificações devem ser feitas para o modelo de geometria da microestrutura. Nos modelos, os meios fibrosos têm sido caracterizados de três formas (TAMAYOL & BAHRAMI, 2009):

- (1) Unidimensional (1D): as fibras são paralelas entre si, mas distribuídas aleatoriamente no volume.
- (2) Bidimensional (2D): as fibras estão localizadas em planos paralelos no qual as fibras podem ter orientações aleatórias.
- (3) Tridimensional (3D): as fibras podem ter qualquer orientação e localização no espaço.

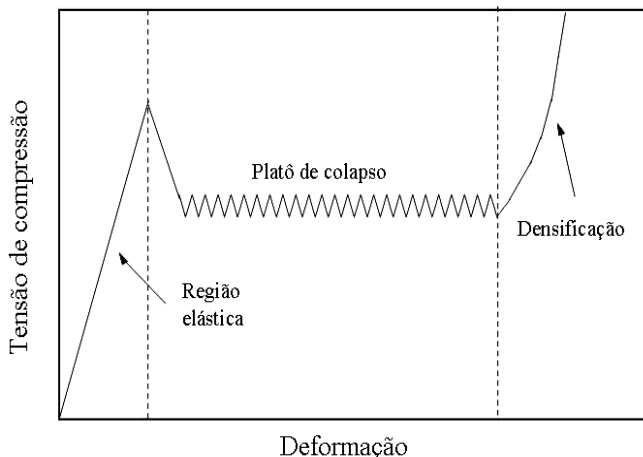
### **3.5.2. Resistência mecânica**

Vários modelos têm sido propostos na tentativa de explicar o comportamento mecânico de cerâmicas celulares em função da porosidade. Geralmente, os modelos consideram uma célula unitária para descrever o comportamento do reticulado como um todo e assumem um modo de deformação para os filamentos sólidos. As condições que levam a célula unitária à fratura, caracterizada pela ruptura do filamento sólido, são as mesmas para o reticulado como um todo (SALVINI et al, 2000).

As propriedades mecânicas e térmicas de cerâmicas fibrosas são muito semelhantes às das cerâmicas celulares. Os modelos utilizados

para as cerâmicas celulares também podem ser aplicados às cerâmicas fibrosas, desde que haja ressalva em relação à definição dos parâmetros estruturais (arestas, espessura de arestas e células). O modelo de Gibson e Ashby que tem base no modelo de resistência em vigas sólidas, assume a célula unitária como uma composição geométrica de vigas (arestas sólidas) e leva em consideração os parâmetros estruturais do material (GIBSON & ASHBY, 1997).

Nas cerâmicas celulares e fibrosas o mecanismo de falha ocorre por fratura frágil. A curva tensão-deformação sob compressão de cerâmicas celulares ou fibrosas é caracterizada por três regiões principais (Figura 2): região elástica, patamar de tensão (platô de colapso) e densificação. A região elástica corresponde à flexão das arestas ou estiramento da face para cerâmicas celulares e flexão dos filamentos das fibras para cerâmicas fibrosas. No patamar de tensão ocorre o colapso progressivo das células (celulares) ou espaços vazios (fibrosos) por fratura frágil e depende da estrutura do material. No último regime, a densificação, ocorre o colapso das células ou espaços vazios por todo o material com subsequente carregamento das arestas e faces das células ou filamentos das fibras, umas sobre as outras (GIBSON & ASHBY, 1997).



**Figura 2:** Curva típica tensão-deformação para uma cerâmica celular sob compressão.

### **3.5.3. Eficiência de filtração de partículas**

#### **3.5.3.1. Fonte fixa**

Dentre os processos de separação, a filtração demonstrou ser um método eficaz para remover as partículas contidas em poluentes gasosos gerados por fontes fixas (indústrias, incineradores) e fontes móveis (veículos). É uma função de várias variáveis, tais como, a porosidade do meio filtrante, o tamanho de poros do filtro, a taxa de fluxo do gás e o grau de carregamento do filtro. A alteração de alguns parâmetros do filtro, de forma a aumentar a eficiência de filtração é normalmente acompanhada por um aumento da queda de pressão em todo o filtro (DEUSCHLE et al, 2008; MOLDAVSKY et al, 2006).

Nas fontes fixas, o escoamento de gás que passa através de um filtro leva as partículas em direção aos corpos coletores, que no caso de filtros fibrosos são as fibras. Para que ocorra a filtração é necessário o contato físico entre o coletor e a partícula e também que a partícula fique retida no coletor. A eficiência de coleta de partículas depende da estrutura dos filtros (porosidade, diâmetro da fibra e espessura do filtro), das condições operacionais (velocidade da filtração, temperatura e umidade) e, em particular, das características do aerossol a ser filtrado (densidade e tamanho das partículas). As estruturas de filtros fibrosos permitem remover partículas sub-micrométricas e micrométricas com alta eficiência, mantendo uma resistência relativamente baixa ao fluxo de ar. Entretanto, há uma escala de tamanho de partículas que não são filtradas tão eficientemente (PODGÓRSKI et al, 2006; STEFFENS & COURY, 2007a; TIENI, 2005).

A eficiência de filtração em filtros fibrosos pode diminuir drasticamente devido à rejeição das partículas pelas fibras. A falta de aderência das partículas nas fibras é atribuída ao arraste com o gás. Para baixas velocidades de transporte de gás, o ar de arraste não é suficientemente grande para remover as partículas do aerossol. Porém, com o aumento das velocidades, a possibilidade de deslocamento das partículas aumenta. A heterogeneidade na estrutura de um filtro tem um grande efeito sobre o seu desempenho. As variações estruturais afetam o fluxo do gás pelo filtro e, conseqüentemente, o comportamento da filtração com relação à queda de pressão e a eficiência de coleta das partículas. A coleta das partículas presentes em um fluxo de gás ocorre através de vários mecanismos. A importância de cada mecanismo varia com o tamanho e a velocidade das partículas, com a superfície de coleta e com a presença de forças de atração eletrostática ou gravitacional

(BOSKOVIC et al, 2008; STEFFENS & COURY, 2007b; TIENI, 2005).

Os principais mecanismos que dominam a filtração do gás em meios fibrosos são: difusional, interceptação direta, inercial, gravitacional, eletroforético e termoforético. O mecanismo difusional é mais eficiente na filtração de partículas menores que 0,2  $\mu\text{m}$ . O mecanismo inercial, gravitacional e de interceptação direta são mais eficientes na filtração de partículas maiores que 2  $\mu\text{m}$ . O mecanismo eletroforético torna-se relevante quando as partículas são carregadas eletricamente. O mecanismo termoforético ocorre para partículas finas quando existe gradiente de temperatura entre o gás e a superfície sólida. Desta maneira, a eficiência total de coleta das partículas é admitida como sendo a soma de todos os mecanismos (STEFFENS, 2007).

### **3.5.3.2. Fonte móvel**

Um grande desafio para reduzir a emissão de material particulado gerados por fontes móveis, em particular, por motores a diesel, é o desenvolvimento de sistemas de filtração de gases. O material particulado se dispersa na atmosfera e requer uma temperatura elevada de queima em torno de 900K. Esse material é formado por aglomerados de núcleo de carbonos (fração carbonácea), hidrocarbonetos, ácido sulfúrico ou sulfatos e água adsorvida. A formação do material particulado é devido à combustão incompleta do diesel (DEUSCHLE et al, 2008).

Recentemente, grandes avanços foram feitos nos combustíveis e nos processos de combustão em motores a diesel modernos de alta velocidade usados em automóveis. Como resultado as emissões do material particulado foram reduzidas a níveis mais baixos. No entanto, a eliminação do material particulado ainda é uma preocupação para a indústria automotiva devido aos possíveis efeitos nocivos deste material. O processo de filtração é um método mais utilizado no tratamento de gases pós-combustão, com a introdução de um filtro interceptando a linha de exaustão. Uma variedade de materiais tem sido desenvolvido para sistemas de filtração de gases, incluindo monolitos cerâmicos, fibras cerâmicas, espumas cerâmicas, malha de metal, metal sinterizado. Até o momento, a filtração das partículas de aerossol tem sido realizada principalmente por filtros cerâmicos (IVANOVA et al, 2009; MATHUR & CHAVAN, 2008; TWIGG, 2007).

A maioria dos sistemas de filtros para particulados do diesel que são utilizados hoje em dia trabalham com princípios semelhantes. As partículas emitidas, principalmente fuligem de carbono, são coletadas em um filtro com uma grande área de superfície. Devido ao carregamento do filtro pelas partículas, ocorre um aumento na queda de pressão juntamente com o aumento do consumo de combustível do carro. Para reduzir este aumento, o filtro deve ser regenerado de tempos em tempos. Porém, a oxidação da fração sólida do material particulado ocorre em torno de 873K, temperatura acima da encontrada na exaustão do motor (573K). Para facilitar a regeneração uma alternativa promissora é o uso de catalisadores que tem a função de diminuir a temperatura de ignição do material. O catalisador pode ser empregado como aditivo no óleo lubrificante, injetado na corrente de exaustão ou a mais promissora revestir a superfície de filtros, que são os chamados filtros catalíticos para material particulado. O filtro cerâmico para diesel mais utilizado é o monolito cerâmico extrudado feito a partir de cordierita ou carbetto de silício com revestimento catalítico. Este filtro possui canais e a extremidade de cada canal é fechada de forma alternada para forçar os gases de exaustão a passar através das paredes porosas, as quais agem como filtro retendo o material particulado. Estes filtros exibem boa eficiência de filtração do material particulado, porém, os revestimentos catalíticos ainda não exibem uma boa eficiência de auto-regeneração (DEUSCHLE et al, 2008; LEOCÁDIO, 2005).

### **3.6. Catalisador e Catálise**

A catálise pode ser definida como um conjunto de processos aplicados para alterar a velocidade das reações ou modificar o caminho delas. Os catalisadores são substâncias que, se não forem consumidas durante a reação, afetam as suas velocidades de reação saindo do processo inalterados. O catalisador altera a velocidade da reação, pois promove um mecanismo molecular diferente para a reação. O catalisador é utilizado em uma etapa inicial da reação química e é regenerado na etapa seguinte. O desenvolvimento e o uso de catalisadores é uma parte importante na busca constante de novas formas de aumentar o rendimento do produto e a seletividade das reações químicas. O catalisador torna possível obter um produto final por um caminho diferente, sendo que neste a energia de ativação é menor do que no mecanismo convencional ou não-catalisado. Um

catalisador modifica somente a velocidade da reação não afetando seu equilíbrio (FOGLER, 1999; RUSSEL, 1994).

Dependendo das fases envolvidas no processo, os catalisadores podem ser classificados em dois tipos: homogêneos e heterogêneos. Na catálise homogênea, o catalisador e os reagentes estão presentes na mesma fase. As vantagens da catálise homogênea são alta seletividade em algumas reações, quase todas as moléculas de catalisador são usadas durante a reação e o controle dos parâmetros reacionais é mais fácil. As desvantagens são custos elevados na separação e purificação do catalisador, problemas de corrosão quando solventes ácidos são usados como catalisadores e possibilidade de contaminação do produto (FOGLER, 1999; RUSSEL, 1994).

A catálise heterogênea é o processo que envolve mais de uma fase. Usualmente, o catalisador é um sólido e os reagentes e produtos estão na forma líquida ou gasosa. A reação catalítica heterogênea ocorre na interface fluido-sólida ou muito próxima a ela. Ela começa com a adsorção de uma molécula na superfície do catalisador. A catálise heterogênea possui algumas vantagens, tais como, maior facilidade em separar o catalisador do meio reacional, eliminação dos problemas de corrosão e de tratamento de efluentes. As desvantagens são a dificuldade em controlar a temperatura para reações muito exotérmicas e as limitações de transferência de massa dos reagentes e produtos na interface das partículas e/ou dentro dos poros do catalisador. Os catalisadores heterogêneos são os mais utilizados na indústria química. (FOGLER, 1999; RUSSEL, 1994).

### **3.6.1. Propriedades dos catalisadores**

A atividade catalítica de um catalisador é influenciada por diversos fatores, tais como a natureza do suporte, a fase ativa, o precursor empregado, o carregamento do metal, o método de preparação do catalisador e o pré-tratamento empregado. Os compostos precursores empregados na preparação do catalisador possuem um papel importante no comportamento catalítico. Alguns catalisadores são utilizados na forma pura (somente agente ativo), mas a maioria deles é formada por vários componentes entre eles: substância ativa, suporte e promotores. As substâncias ativas são formadas, geralmente, por metais ou por óxidos metálicos que são os agentes catalíticos que produzem a aceleração da velocidade de reação química. O suporte, geralmente, muito pouco ativo na reação, tem função de aumentar a área do agente ativo. Os promotores são substâncias químicas que, utilizados com o



objetivo de melhorar a qualidade dos catalisadores, não possuem atividade catalítica própria. Além das substâncias ativas e suportes, o catalisador pode conter estabilizadores e ligantes, para lhe conferir uma boa resistência mecânica (DERAZ et al, 2009; DE OLIVEIRA, 2008; FIGUEIREDO & RIBEIRO, 2007).

As propriedades fundamentais dos catalisadores são a atividade, seletividade e estabilidade. A atividade e a seletividade de um catalisador metálico suportado são fortemente influenciadas pela quantidade do metal, tamanho e dispersão das partículas metálicas, pelo método de preparação e pela composição do suporte. Para melhorar a atividade e a durabilidade de um catalisador, é necessária a obtenção de uma fase ativa bem dispersa. A atividade é a propriedade que aumenta a velocidade da reação nas mesmas condições de temperatura, pressão e concentração, ou seja, é a capacidade de gerar uma quantidade de produto por unidade de catalisador em um determinado tempo. A seletividade promove o maior rendimento do produto de interesse e reduz a formação de produtos secundários formados na reação. Ser seletivo é direcionar a reação para o mecanismo de interesse e conseguir obter maior quantidade do produto formado, podendo ser expressa em mol de produto desejado por mol de reagente convertido. A estabilidade está relacionada com a quantidade de produto químico processado durante sua vida útil. Existem outras características importantes dos catalisadores que são a morfologia, resistência mecânica, estabilidade térmica, regenerabilidade, reprodutibilidade e custo (DE OLIVEIRA, 2008; FIGUEIREDO & RIBEIRO, 2007; JASIK et al, 2005; PATKOWSKA & RYCZKOWSKI, 2007).

Uma vez que a reação catalítica ocorre na interface fluido-sólido, uma grande área superficial é necessária para alcançar uma velocidade de reação significativa. Em muitos catalisadores, esta área é conseguida por uma estrutura porosa. Nem todos os catalisadores necessitam de uma superfície externa proporcionada por uma estrutura porosa. Alguns são suficientemente ativos de maneira que o esforço requerido para obter um catalisador poroso não é necessário. Muitos catalisadores não mantêm suas atividades nos mesmos níveis por períodos indeterminados. Eles são sujeitos a desativação, a qual está relacionada ao declínio da atividade catalítica com o tempo de uso. A desativação de catalisadores pode ser causada por um fenômeno de envelhecimento tais como uma mudança gradual na estrutura cristalina da superfície, devida às altas temperaturas de funcionamento (sinterização), ou pelo depósito de material “estranho” nas partes ativas da superfície do catalisador. Na sinterização pode ocorrer o crescimento das partículas do catalisador,

resultando em uma diminuição da área de superfície específica do catalisador. No controle da sinterização, além do método de preparação, a temperatura é uma variável muito importante. O depósito de material “estranho” é chamado envenenamento ou incrustamento do catalisador. A desativação pode ocorrer de maneira muito rápida, como no craqueamento catalítico das naftas de petróleo, no qual o depósito do material carbonáceo no catalisador requer que o catalisador seja removido somente após alguns minutos da zona de reação. Em outros processos, o envenenamento pode ser muito lento. Geralmente, o envenenamento ou incrustamento desativa o catalisador que deve ser regenerado ou trocado por outro (DE OLIVEIRA, 2008; FOGLER, 1999; LUCRÉDIO, 2007).

### **3.6.2. Catalisadores suportados**

O desenvolvimento de novos catalisadores pode criar oportunidades substanciais para o progresso da tecnologia de controle de poluição, especialmente no desenvolvimento de novos suportes com fases ativas catalíticas. Usualmente, os suportes são classificados pela sua natureza química como suportes orgânicos e inorgânicos e possuem um papel muito importante na imobilização do catalisador. O suporte possui três principais funções: (a) aumentar a área de superfície do material catalítico; (b) diminuir a sinterabilidade, melhorar a hidrofobicidade e a estabilidade térmica e química do material catalítico, e (c) controlar o tempo de vida do catalisador. Muitos suportes melhoram a atividade do catalisador pela ação como um co-catalisador (PIRKANNIEMI & SILLANPÄÄ, 2002; POSTOLE et al, 2007).

O suporte confere ao catalisador resistência mecânica e porosidade, podendo ser inativo do ponto de vista catalítico (catalisador monofuncional), ou ativo (catalisador bifuncional). Os materiais mais comumente usados como suporte de catalisadores de fase ativa são alumina, sílica, sílica/alumina amorfas, cordierita, mulita, carbetos de silício, zeólitas e carvão ativado. O uso de outras cerâmicas, tais como, óxido de magnésio, óxido de cério, óxido de zircônio, óxido de titânio, óxido de nióbio são muito menos extensivas. A Tabela 1 apresenta algumas das substâncias mais utilizadas comercialmente como suportes e suas áreas superficiais aproximadas (DE OLIVEIRA, 2008; FIGUEIREDO E RIBEIRO, 2007; POSTOLE et al, 2007; SILVEIRA et al, 2007).

**Tabela 1:** Suportes mais utilizados comercialmente e suas áreas superficiais específicas.

<b>Tipo de suporte</b>	<b>Área superficial específica (m<sup>2</sup>/g)</b>
Carvão ativo	500-1500
Sílica gel	200-800
Aluminas ativadas	100-500
Sílica-alumina	200-500
Argilas naturais	100-200
Alumina- $\alpha$	<1

De uma forma geral, a preparação dos catalisadores suportados compreende as seguintes etapas: preparação do suporte, impregnação das substâncias ativas, secagem, calcinação e ativação. Diversos métodos têm sido desenvolvidos para depositar uma camada de catalisador no suporte, dependendo das propriedades do suporte e do catalisador a ser depositado. Existem métodos físicos, tais como, deposição física por vapor (PVD) e métodos químicos, tais como, deposição química por vapor (CVD), sol-gel e impregnação de sal metálico. O método mais utilizado para preparar catalisadores metálicos suportados é a impregnação de um sal metálico. Este método consiste na impregnação do suporte com uma solução de sal (componente ativo), evaporação do solvente, calcinação e posterior redução, frequentemente em fluxo de hidrogênio a alta temperatura. Se o suporte é micro poroso, ele absorve a solução do sal metálico que, após secagem, calcinação e redução, gera partículas metálicas sobre o suporte. Este método tem a desvantagem de produzir materiais não uniformes, pois não possibilita um controle do tamanho, da composição e dispersão das partículas metálicas sobre a superfície do suporte (DESPORTES et al, 2005; FIGUEIREDO & RIBEIRO, 2007; GATES, 1992; JASIK et al, 2005; MEILLE, 2006; PATKOWSKA & RYCZKOWSKI, 2007).

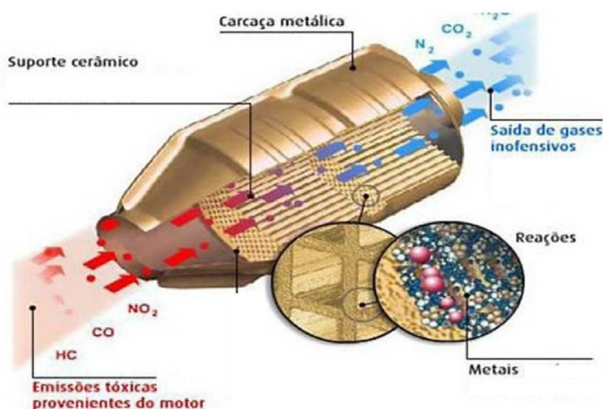
Os catalisadores de metais preciosos são amplamente estudados e adotados para a purificação de gases de exaustão de automóveis, a fim de eliminar os poluentes monóxidos de carbono (CO), hidrocarbonetos (HC) e óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>), porém, considerando a sua oferta limitada e elevado custo, a substituição de catalisadores de metais preciosos por catalisadores ativos de baixo custo é altamente desejável (YANG et al, 2005).

Os óxidos metálicos são usados como catalisadores em uma grande variedade de processos comerciais na conversão de hidrocarbonetos. Na maioria dos casos, óxidos estequiométricos puros não exibem uma alta atividade catalítica. Para a preparação de um catalisador de óxido ativo, a redução parcial de óxidos metálicos sob atmosfera de hidrogênio em elevada temperatura é um método eficaz para esta preparação. A redução do óxido de níquel para níquel metálico em atmosfera de  $H_2$  a elevada temperatura, é observada na faixa de temperatura compreendida entre 250 e 350°C. Os catalisadores de níquel metálico suportados são muito importantes em processos industriais. São fáceis de manusear, altamente ativos e econômicos. Esses catalisadores podem ser preparados mais eficazmente pela combinação de elevada dispersão e carregamento do metal. Partículas metálicas podem ser formadas na superfície do suporte, podendo estar ancoradas em maior ou menor grau (JANKOVIC et al, 2007; JASIK et al, 2005; PATKOWSKA & RYCZKOWSKI, 2007; JO et al, 2004).

### **3.7. Reações catalíticas**

A reação catalítica ocorre pela adesão dos reagentes na superfície do catalisador. Esta adesão é conhecida como adsorção e pode ocorrer por dois processos diferentes: adsorção física e adsorção química. A adsorção física é similar à condensação. A força de atração entre as moléculas de gases e a superfície sólida é fraca. Esta força de van der Waals consiste na interação entre dipolos permanentes, entre dipolo permanente e um dipolo induzido, e/ou entre átomos neutros e moléculas. A quantidade de gás adsorvido fisicamente diminui rapidamente com o aumento da temperatura, e acima da sua temperatura crítica apenas quantidades muito pequenas de uma substância são fisicamente adsorvidas. O tipo de adsorção que afeta a velocidade da reação química é a quimissorção. Nesta, os átomos adsorvidos ou moléculas são aderidos na superfície por forças de valência do mesmo tipo daquelas que ocorrem entre átomos ligados nas moléculas. Como resultado a estrutura eletrônica das moléculas quimissorvidas é perturbada significativamente levando-a a ser extremamente reativa. Uma reação não é catalisada sobre toda superfície sólida, mas somente em certos sítios ou centros ativos. Os centros ativos são átomos ou grupos de átomos na superfície do metal que podem formar uma ligação química forte com um átomo adsorvido ou molécula (FIGUEIREDO & RIBEIRO, 2007; FOGLER, 1999).

Os catalisadores, usados em pós-tratamento de emissões de veículos e na indústria, têm a finalidade de diminuir a emissão de gases nocivos à saúde, produzidos no interior do motor do automóvel e nos processos de combustão em caldeiras e fornos. Os catalisadores promovem a conversão dos gases poluentes (monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio e hidrocarbonetos) em compostos menos prejudiciais ao meio ambiente, tais como, dióxido de carbono, água e nitrogênio como mostrado esquematicamente na Figura 3. Os óxidos de enxofre ( $\text{SO}_x$ ), normalmente, não são removidos pelo tratamento pós combustão, sendo que, uma forma de diminuir a emissão desses gases é diminuir a quantidade de enxofre nos combustíveis (CÓNSUL et al, 2004; KEANE, 2003).



**Figura 3:** Desenho esquemático das reações catalíticas (UMICORE, 2010).

Existe um grande número de reações que podem ocorrer com os gases de exaustão de motores automotivos que operam próximos ao ponto estequiométrico, envolvendo hidrocarbonetos, monóxido de carbono, óxido de nitrogênio, oxigênio, hidrogênio, água e dióxido de carbono como espécies primárias e várias espécies intermediárias, que são difíceis de serem avaliadas em detalhes em estudos experimentais que não cuidadosamente planejados. As reações catalíticas mais importantes que acontecem em sistemas de pós-tratamento na exaustão de gases são a oxidação do monóxido de carbono e hidrocarbonetos, a redução seletiva dos óxidos de nitrogênio e a decomposição. A oxidação

ocorre, por exemplo, na oxidação de CO e HC com O<sub>2</sub>, formando CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. A redução seletiva ocorre entre NO (ou NO<sub>2</sub>), CO (ou HC) e O<sub>2</sub>, formando N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, ou entre NO, NH<sub>3</sub> e O<sub>2</sub>, formando N<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. A decomposição ocorre, por exemplo, com a decomposição de NO em N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>. Os produtos desejados, tais como, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e N<sub>2</sub> são termodinamicamente favorecidos nas temperaturas típicas de exaustão de 770K ou 497°C. Entretanto, a conversão global é determinada pela atividade dos catalisadores para promover essas reações e também pela disponibilidade dos agentes redutores e oxidantes. A Tabela 2 apresenta as principais reações catalíticas que ocorrem nos sistemas de exaustão de gases (ARMOR, 1995; BOTAS, et al 2001; CIAMBELLI et al, 2003; CÔNSUL et al , 2004; RANGEL & CARVALHO, 2003).

**Tabela 2:** Principais reações catalíticas em sistemas de exaustão de gases.

$C_mH_n + (m + 1/4n)O_2 \rightarrow mCO_2 + 1/2nH_2O$
$CO + 1/2O_2 \rightarrow CO_2$
$H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$
$C_mH_n + (2m+1/2n)NO \rightarrow (m + 1/4n)N_2 + mCO_2 + 1/2nH_2O$
$CO + NO \text{ (ou } NO_2) \rightarrow 1/2N_2 + CO_2$
$H_2 + NO \rightarrow 1/2N_2 + H_2O$
$3NO + 2NH_3 \rightarrow 5/2N_2 + 3H_2O$

Os gases de exaustão provenientes de automóveis contêm uma quantidade significativa de hidrocarbonetos não queimados (~500ppm). A mistura de hidrocarbonetos contém uma grande variedade de compostos, dos quais, principalmente estão presentes o acetileno, etileno, propano e propeno. Em torno de 90% das emissões de CO e hidrocarbonetos não queimados são produzidas durante o primeiro minuto que é necessário para atingir a temperatura de operação do motor, aproximadamente 300°C chamado de partida a frio. A remoção dos hidrocarbonetos não queimados requer um catalisador que possa oxidar estes hidrocarbonetos a uma temperatura consideravelmente baixa (IVANOVA et al, 2006; SHARMA et al, 2008).

Devido à complexidade das misturas gasosas presentes em motores de exaustão automotivos, a maioria dos estudos fundamentais das reações que ocorrem sobre os catalisadores de controle de emissões tem utilizado modelos de misturas binárias e não tem usado as reais condições de funcionamento e composição (BOTAS et al, 2001).

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os procedimentos realizados para a caracterização das matérias-primas, otimização das etapas envolvidas no processo de preparação dos suportes/filtros cerâmicos e filtros catalíticos e a caracterização destes quanto suas propriedades físicas, químicas, fluidodinâmicas, mecânicas. Além disso, são apresentados também os ensaios de eficiência de filtração e eficiência catalítica.

### 4.1. Matérias-primas e reagentes

- Fibras naturais de sílica amorfa (Silexil);
- Bentonita sódica (Colorminas);
- Óxido de níquel II (NiO)-(Vetec);
- Nitrato de níquel hexahidratado (Ni(NO<sub>3</sub>).6H<sub>2</sub>O) -(Vetec);
- Mistura gasosa 5%H<sub>2</sub>/95%N<sub>2</sub> (White Martins);
- Mistura gasosa 5%H<sub>2</sub>/95%Ar -(Air liquide);
- Gás nitrogênio (N<sub>2</sub>) -(White Martins);
- Ar sintético- (Air liquide);
- Mistura gasosa: 503 ppm C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>; 0,3% C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>; 954 ppm CO; 25% CO<sub>2</sub>; 311 ppm H<sub>2</sub> e balanço de N<sub>2</sub>.(Air liquide).

### 4.2. Métodos

#### 4.2.1. Preparação da suspensão cerâmica para a obtenção do pó

Foi preparada uma suspensão em meio aquoso contendo 95% em massa de fibras naturais de sílica amorfa (FNSA) e 5% em massa de bentonita utilizada como ligante. A suspensão foi homogeneizada em um agitador magnético, em seguida foi seca em uma estufa (110°C), para eliminação da água, e desagregada para a obtenção de pó para compactação de corpos-de-prova.

#### 4.2.2. Processamento dos suportes /filtros fibrosos cerâmicos

O pó obtido (item 4.2.1.) foi umidificado com uma pipeta (10% em massa de água) e compactado uniaxialmente (5,4 MPa) por meio de uma prensa hidráulica em uma matriz cilíndrica (30 mm de diâmetro x 10 mm altura) de aço. Os compactos cilíndricos obtidos foram tratados

termicamente em várias temperaturas (900-1100°C) com taxa de aquecimento de 10°C/min e patamar de 30 min.

### **4.2.3. Processamento dos filtros catalíticos**

#### **4.2.3.1. Nova rota seca**

Foram misturados em um misturador em Y as fibras naturais de sílica amorfa (FNSA), 5% em massa de bentonita (ligante) e óxido de níquel II (5 e 10% em massa -valor nominal) por um período de 3 h. Em seguida as amostras foram umidificadas (10% em massa de água) e compactadas uniaxialmente (5,4 MPa) por meio de uma prensa hidráulica em uma matriz cilíndrica de aço (30 mm de diâmetro). A pressão de compactação, neste caso, foi a mesma utilizada para a produção dos suportes/filtros fibrosos cerâmicos, isto é, 5,4 MPa, de maneira a se obter uma mesma porosidade. Essa pressão foi escolhida já que resultou em porosidade e resistência mecânica a verde e após queima adequadas para a aplicação definida. Os compactos obtidos foram aquecidos em uma atmosfera redutora (5% $H_2$ /95% $N_2$ ) a 500°C por 1 h com taxa de 5°C/min para a redução do óxido de níquel (NiO). Subseqüentemente, foi estabelecida uma atmosfera de  $N_2$  para evitar a oxidação do níquel metálico e o aquecimento prosseguiu até 1000°C por 1h com uma taxa de aquecimento de 10°C/min para a sinterização do material.

#### **4.2.3.2. Rota úmida**

Foi preparada a mesma suspensão como reportado no do item 4.2.1. para a obtenção do pó para a impregnação. O pó obtido foi colocado em uma solução 0,5M de nitrato de níquel hexahidratado  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ . A solução resultante foi agitada e mantida a 70°C durante 3 h até a evaporação completa do solvente. Em seguida, o pó foi colocado em uma estufa a 110°C para eliminação da água remanescente. O pó obtido foi umidificado (10% em massa de água) e compactado (5,4 MPa) uniaxialmente por meio de uma prensa hidráulica em uma matriz cilíndrica de aço (30 mm de diâmetro). Os compactos verdes foram aquecidos em uma atmosfera redutora (5% $H_2$ /95% $N_2$ ) a 500°C por 1h com taxa de 5°C/min para a redução do óxido de níquel (NiO). Subseqüentemente, foi estabelecida uma atmosfera de  $N_2$  e o aquecimento prosseguiu até 1000°C por 1 h com uma taxa de aquecimento de 10°C/min para a sinterização do material.



### 4.3. Técnicas de caracterização

As matérias-primas e os filtros foram caracterizados por diferentes técnicas de análise, como reportado nas seções seguintes.

#### 4.3.1. Caracterizações físicas e químicas

##### 4.3.1.1. Espectrometria de fluorescência de raios X (FRX)

A análise química das fibras naturais de sílica amorfa foi realizada através da técnica de fluorescência de raios X, num equipamento Philips, modelo PW 2400 com tubo de 3 kW e alvo de ródio. Essa análise foi realizada no Centro de Tecnologia em Materiais (CTC-mat) situado em Criciúma-SC.

##### 4.3.1.2. Área superficial específica (BET)

A área superficial específica do suporte/filtro fibroso e dos filtros catalíticos foi determinada pelo método de BET (Brunauer-Emmet-Teller), o qual se baseia na determinação do volume de nitrogênio adsorvido, através de adsorções e dessorções em diversas pressões relativas  $P/P_0$  na temperatura do nitrogênio líquido. Uma vez encontrado o volume de nitrogênio adsorvido necessário para a formação da monocamada ( $V_m$ ), a área superficial específica ( $S_g$ ), pode ser calculada através da equação 8. Esse processo é conhecido como fisissorção de  $N_2$  (CARDOSO, 1987; CIOLA, 1981). Os dados de área superficial específica foram obtidos em um equipamento Nova 1200 da Quantachrome. O ensaio foi realizado em parceria com a Universidade Estadual de Maringá (UEM).

$$S_g = \frac{n \cdot \sigma \cdot v_m}{M_a} \quad (8)$$

onde:  $n = 6,023 \times 10^{23}$  moléculas/cm<sup>3</sup>

$V_m$  = volume de nitrogênio adsorvido em cm<sup>3</sup>

$M_a$  = massa da amostra em gramas

$\sigma$  = área da cobertura de uma molécula de  $N_2$  adsorvido ( $16 \text{ \AA}^2$ )

$S_g = \text{m}^2/\text{g}$

### 4.3.1.3. Medidas de densidade

As densidades geométricas ( $\rho_{geo}$ ) dos suportes/filtros fibrosos e dos filtros catalíticos foram medidas a partir das dimensões nominais (29 mm diâmetro e 9 mm altura) e massa dos corpos de prova. A densidade picnométrica ( $\rho_t$ ) dos filamentos moídos das amostras foi determinada por picnometria gasosa ao hélio em um multi pycnometer Quantachrome MVP- 4DC.

A partir da expressão  $[1 - (\rho_{geo}/ \rho_t)]$  foi calculada a porosidade ( $\epsilon$ ) das amostras.

### 4.3.1.4. Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS)

Esta técnica foi utilizada para determinar a quantidade de níquel presente nos filtros catalíticos. As amostras foram analisadas utilizando-se um espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) da marca Perkin Elmer SCIEX, modelo ELAN 6000. As amostras foram digeridas com adição de 5 mL de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), bi-distilado, e 2 mL de ácido fluorídrico (HF) tri-distilado, em vasos de teflon fechados com auxílio de microondas. Após a digestão foi adicionado água deionizada (Milli-Q) até um volume de 50 mL, sendo feita uma diluição de 10 vezes para a determinação do analito. As quantidades reais encontradas foram: 3,67% (nominal 5%NiO); 6,79% (nominal 10%NiO); 3,98% (0,5M-solução nitrato de níquel).

## 4.3.2. Caracterizações estruturais e microestruturais

### 4.3.2.1. Difração de raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X foi utilizada para identificar as fases presentes nas FNSA e nos filtros catalíticos. Os materiais foram analisados na forma de pó usando um difratômetro de raios X Philips X'Pert com radiação Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ), gerada em 40KV e 30 mA. As condições de ensaio foram: passo de  $0,05^\circ$ , tempo de passo de 1s e intervalo de medida em  $2\theta$  (10 a  $70^\circ$ ). Para identificação das fases cristalinas formadas utilizou-se o banco de dados JCPDS.

#### **4.3.2.2. Microscopia eletrônica de varredura sem e com câmara de aquecimento**

A microestrutura e a morfologia das FNSA, dos suportes/filtros fibrosos e filtros catalíticos foram analisadas por meio dos microscópios eletrônico de varredura Philips XL-30 e Jeol JSM-6390LV. Para determinar o tamanho médio de partículas do óxido de níquel II comercial, utilizou-se o microscópio FEG Jeol JSM-6701. As amostras foram dispostas sobre uma fita de carbono e recobertas com uma fina camada de ouro para torná-las condutoras.

Através da análise com o microscópio eletrônico de varredura com câmara de aquecimento Quanta 200, foi possível a observação *in situ* das possíveis modificações microestruturais das fibras naturais de sílica amorfa com o aumento da temperatura. Essa análise foi realizada em cooperação com a Universidade de Modena e Reggio Emilia (Itália).

#### **4.3.2.3. Análise de imagem**

O diâmetro médio de fibras e a distribuição do tamanho de partículas de níquel sobre as fibras foi determinado por análise de imagem. Os corpos-de-prova foram inicialmente embutidos a vácuo com uma resina epóxi. Após as etapas de lixamento e polimento foram obtidas imagens em seis regiões representativas de cada amostra em um microscópio eletrônico de varredura Philips XL-30 com aumento de 200 vezes. As micrografias foram processadas utilizando-se o software de análise de imagem IMAGO®, o qual foi desenvolvido no laboratório de meios porosos e propriedades termofísicas (LMPT-UFSC) em associação com a Engineering Simulation na Scientific Software, ESSS. Inicialmente, as imagens foram transformadas em escala de cinza e então binarizadas.

#### **4.3.2.4. Coeficiente de variação da distância entre partículas**

O coeficiente de variação da distância entre partículas foi estimado por análise de imagem (SizeMeter, Software Solutions, v.1.1) de micrografias de MEV binarizadas de cada rota pela medida da distância média entre o centro de uma partícula até o centro das primeiras vizinhas. Um conjunto de 10 partículas escolhidas de maneira aleatória para cada medida foi utilizada para contagem estatística. O coeficiente de variação ( $C_v$ ) foi usado como um parâmetro que indica a

distância entre partículas. Isto é definido como a razão entre o desvio padrão,  $\sigma$  e a média  $\zeta$  ( $Cv = \sigma / \zeta$ ). Neste caso, a avaliação da dispersão foi feita em termos da distância média entre as partículas. Para uma distribuição homogênea, ou seja, partículas bem dispersas, o desvio padrão ( $\sigma$ ) deve aproximar-se de zero.

### **4.3.3. Caracterizações térmicas**

#### **4.3.3.1. Análise dilatométrica (DIL)**

A curva de retração térmica linear das fibras naturais de sílica amorfa (FNSA) foi obtida por meio de um dilatômetro ótico Misura 3.32 da Expert Solutions S.r.l. As FNSA foram aquecidas até 1400°C com uma taxa de aquecimento de 5°C/min. A partir desta curva foram determinadas as temperaturas de sinterização das FNSA. A curva de expansão térmica foi obtida a partir de um corpo de prova compactado a 5,4 MPa e queimado a 1300°C por 30 min. A partir desta curva foi obtido o coeficiente de expansão térmica linear das FNSA nas faixas de temperaturas de 30-148°C e de 148-1250°C.

#### **4.3.3.2. Análise termogravimétrica (ATG) e Análise térmica diferencial (ATD)**

As temperaturas associadas às transformações de fases e/ou perdas de massa nas FNSA foram determinadas por análises térmicas diferencial e termogravimétrica. Essas medidas foram realizadas em um equipamento Netzsch STA 409, em atmosfera oxidante (ar sintético) a uma taxa de aquecimento de 10°C/min em um intervalo de temperatura compreendido entre 20 e 1600°C. Foram utilizados cadinhos de alumina como porta amostra e material de referência.

#### **4.3.3.3. Medidas de retração diametral**

Para determinar a retração diametral dos suportes/filtros fibrosos tratados termicamente foram utilizados oito corpos-de-prova por condição de tratamento térmico. As amostras foram medidas antes e após processo de queima com o auxílio de um paquímetro digital com 0,01 mm de resolução. A retração diametral foi determinada através da Equação 9.

$$R(\%) = \frac{D_f - D_i}{D_i} 100 \quad (9)$$

onde  $R$  é a retração linear (%),  $D_i$  é a medida do diâmetro da amostra no estado verde (mm) e  $D_f$  é a medida do diâmetro da amostra queimada (mm).

#### **4.3.4. Caracterização mecânica**

##### **4.3.4.1. Resistência mecânica à compressão**

A resistência mecânica à compressão dos suporte/filtros fibrosos e filtros catalíticos foi realizada a temperatura ambiente utilizando uma máquina de ensaios universal EMIC DL 2000. Foram utilizados corpos-de-prova cilíndricos com diâmetro nominal de 30 mm. Para cada condição de processamento 8 corpos-de prova foram ensaiados a uma velocidade de carregamento de 1 mm/min. As superfícies dos corpos de prova foram cobertas com uma borracha flexível com o objetivo de eliminar efeitos de carregamento localizado devido à topografia da superfície das amostras.

#### **4.3.5. Caracterizações Fluidodinâmicas**

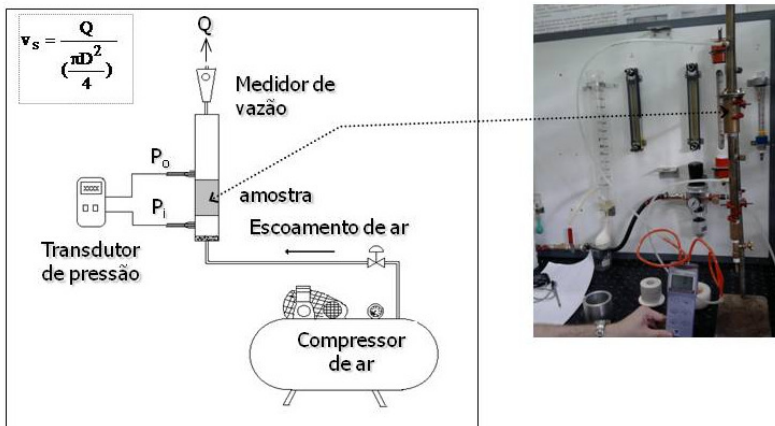
##### **4.3.5.1. Ensaios de permeabilidade**

Os ensaios de permeabilidade foram realizados em parceria com a Universidade de Ribeirão Preto (UNAERP) no Departamento de Engenharia Química.

As medidas de permeabilidades foram realizadas à temperatura ambiente e também a temperaturas de até 450°C. Nos ensaios o ar foi forçado a fluir através das amostras porosas em regime estacionário. A amostra foi selada lateralmente entre duas câmaras e o fluxo foi controlado por uma válvula. A queda de pressão ( $P_i - P_o$ ) foi medida por um micromanômetro digital e registrada como uma função da vazão volumétrica de ar,  $Q$ , medida com rotâmetros (0-40 L/min) e medidores de fluxo de bolha de sabão (0-10 L/min) e convertido em velocidade superficial de acordo com a expressão  $v_s = Q/A$  onde  $A$  é a área frontal livre para o escoamento. Todo o sistema (câmaras e porta-amostras) é colocado dentro de um forno elétrico (7500 W), controlado por um sistema PID, que permite a programação de até 10 taxas de aquecimento e 10 patamares de temperatura. O ar foi pré-aquecido em uma bobina de metal de 2 metros de comprimento dentro da câmara do forno antes de

atingir a amostra. A temperatura foi medida com um termopar do tipo K, situado perpendicularmente à amostra na entrada e na saída da câmara. Os termopares também foram utilizados para monitorar a temperatura do ar próxima aos transdutores de pressão e antes de entrar nos medidores de fluxo. A temperatura de saída foi aplicada para o cálculo da densidade e viscosidade do ar.

Para a realização do ensaio (Figura 4), a amostra foi adequadamente fixada no porta-amostra usando um anel resistente ao calor para evitar vazamentos. A temperatura foi elevada até o ponto desejado com um fluxo de ar ascendente através da amostra com uma pressão constante  $P_i$ . Quando o regime de estado estacionário foi alcançado ( $T$  constante,  $P_i$  e  $P_o$ ), a vazão volumétrica  $Q$  foi medida na saída da amostra. Três medidas da vazão volumétrica foram realizadas para cada pressão de ajuste a uma dada temperatura. Após a coleta de pelo menos 10 pares de dados de pressão e vazão do fluxo, a temperatura foi elevada e todo o procedimento foi repetido. Os dados coletados ( $\Delta P$ ,  $v_s$ ) foram tratados de acordo com o método dos mínimos quadrados utilizando um modelo parabólico do tipo:  $y = ax + bx^2$ , onde  $y$  é  $\Delta P$  (a partir da Equação 3) e  $x$  é a velocidade do fluido  $v_s$ . Os parâmetros de permeabilidade da equação de Forchheimer (Equação 1) foram calculados com base no ajuste das constantes  $a$  e  $b$ , respectivamente por  $k_1 = \mu/a$  e  $k_2 = \rho/b$ . Alterações nas propriedades dos fluidos foram consideradas para a avaliação dos coeficientes de permeabilidade. A densidade do ar ( $\rho_{ar}$ ) e a viscosidade do ar ( $\mu_{ar}$ ) foram corrigidas com a temperatura ( $T$ ) de acordo com as equações (5) e (6) (INNOCENTINI et al, 2005 em SHEFFLER & COLOMBO). Nas equações  $\rho_r$  é a densidade na temperatura  $T_r$  e pressão  $P_r$  de referência. Neste trabalho,  $\rho_r = 1,29 \text{ kg/m}^3$ ,  $T_r = 273 \text{ K}$  e  $P_r = 1,013 \times 10^5 \text{ Pa}$ .  $T$  é a temperatura média do ar entre a entrada e a saída da amostra.



**Figura 4:** Esquema referente ao equipamento de permeação do Laboratório de Engenharia Química da UNAERP, Ribeirão Preto-SP.

O diâmetro equivalente de poros de transporte também foi calculado para as amostras testadas a partir dos dados de permeabilidade e tortuosidade. Tal abordagem é muito comum para prever os tamanhos de poro equivalente em solos e envolve basicamente modelos de difusão e permeação (MOLDRUP et al, 2001). Considerando os poros como uma série de tubos articulados tortuosos de diâmetros diferentes, então a lei de Fick para o transporte difusivo pode ser combinada com a Lei de Poiseuille para o transporte de fluidos convectivo. Os seguintes resultados para a relação do diâmetro equivalente de poro de transporte ( $d_{\text{transp}}$ ) estão apresentados na equação 10. O intervalo de validade para esta equação está dentro do regime de fluxo viscoso, onde a influência de  $k_1$  predomina (MOLDRUP et al, 2001; INNOCENTINI et al, 2010):

$$d_{\text{poro}} = \left( \frac{32k_1\tau}{\varepsilon} \right)^{0,5} \quad (10)$$

### 4.3.5.2. Ensaios de tortuosidade

O ensaio de tortuosidade também foi realizado em parceria com a Universidade de Ribeirão Preto (UNAERP) no Departamento de Engenharia Química.

O ensaio de tortuosidade foi realizado através da determinação da difusividade efetiva de um gás no interior de uma amostra em uma célula de difusão de Arnold adaptada. A parte inferior da câmara é parcialmente preenchida com um líquido puro A, que evapora dentro de uma fase estagnada de um gás inerte B (ar) e difunde para cima através dos poros da amostra. A concentração da fase gasosa A está em equilíbrio com concentração na fase líquida na interface. O sistema todo é mantido a temperatura T e pressão P constante e, portanto, a difusividade do gás  $D_{AB}$  deve ser considerada constante.

As seguintes hipóteses são consideradas: a) a mistura gasosa é ideal; b) o gás B tem solubilidade insignificante no líquido A; c) a concentração gasosa em A na superfície superior da amostra é nula, devido ao fluxo natural do gás puro B (ar); d) Não existe reação química no sistema; e) A difusão ocorre apenas através de macroporos abertos, com a adsorção insignificante do gás A nas paredes dos poros ou por difusão de Knudsen dentro delas; f) Ambas vaporização e difusão ocorrem no estado de quase equilíbrio somente na direção Z.

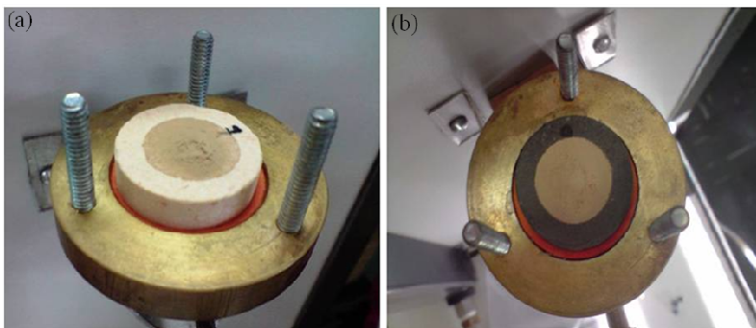
Neste ensaio, o hexano foi utilizado no experimento de difusão em condições ambiente. O coeficiente de difusão na fase gasosa para o hexano foi previamente medido na difusão original de Arnold e corrigido para a temperatura de cada teste.

### 4.3.6. Eficiência de filtração

O sistema utilizado para os ensaios de filtração foi desenvolvido no laboratório do curso de Engenharia Química da UNAERP. Os ensaios de eficiência de filtração (Figura 5) foram realizados à temperatura ambiente usando como pó aerossol um concentrado de rocha fosfática com densidade nominal de  $2,75 \text{ g/cm}^3$  e diâmetro médio de  $20 \text{ }\mu\text{m}$ . Um fluxo de aerossol foi gerado em um gerador de leito fluidizado e introduzido por sucção, por meio de uma bomba de vácuo, de forma descendente através do filtro. O pó ficou retido sobre a amostra, formando uma torta de filtração. O ar limpo percolou através da amostra e foi borbuhlado em um frasco plástico contendo água mais surfactante. As partículas eventualmente passantes pelo filtro foram retidas em suspensão na água destilada. O ar, após passar pelo frasco



coletor foi direcionado (por sucção) até um filtro de sílica gel para a remoção de umidade e sua vazão foi medida em um rotâmetro Aalborg, antes de atingir a bomba de vácuo. A vazão de ar através do filtro foi mantida constante, de forma que a velocidade de filtração em todos os ensaios foi de 1,1 cm/s (valor dentro da faixa típica de 1 a 5 cm/s). A queda de pressão através do filtro foi medida com transdutor eletrônico. A vazão de ar na linha principal foi provida por compressor de ar e mantida constante por monitoramento em rotâmetro Aalborg. O ensaio foi iniciado com a pré-pesagem da amostra e medição da turbidez inicial da água destilada no frasco coletor. A sucção foi acionada e a velocidade do ar através da amostra ajustada em 1,1 cm/s. A queda de pressão inicial através da amostra foi reportada. Nesse momento, o gerador de aerossol foi acionado, e parte do aerossol foi direcionada por sucção em fluxo descendente através da amostra. O tempo de filtração foi fixado em 10 min e somente um ciclo foi realizado para cada amostra. O fluxo de aerossol de saída foi borbilhado dentro de uma coluna de água com surfactante, de maneira a reter partículas de poeira passantes. Após 10 min, a queda de pressão final foi reportada e o equipamento desligado. A amostra foi retirada do sistema e novamente pesada. A diferença entre os pesos final e inicial forneceu o total de massa de partículas retidas sobre o filtro. Do produto entre a vazão volumétrica e o tempo de filtração obteve-se o volume de ar passante e a partir da razão massa/volume, obteve-se a concentração de aerossol retido. A água do frasco coletor foi submetida a ensaio de medição de turbidez e através de curva de calibração, previamente preparada com diferentes cargas de pó, foi obtida a concentração da massa real de aerossóis na saída do filtro. Somente foi avaliada a eficiência global de coleta nas amostras. Não foi obtida a eficiência fracionária de coleta, ou seja, a eficiência para cada tamanho de partícula.



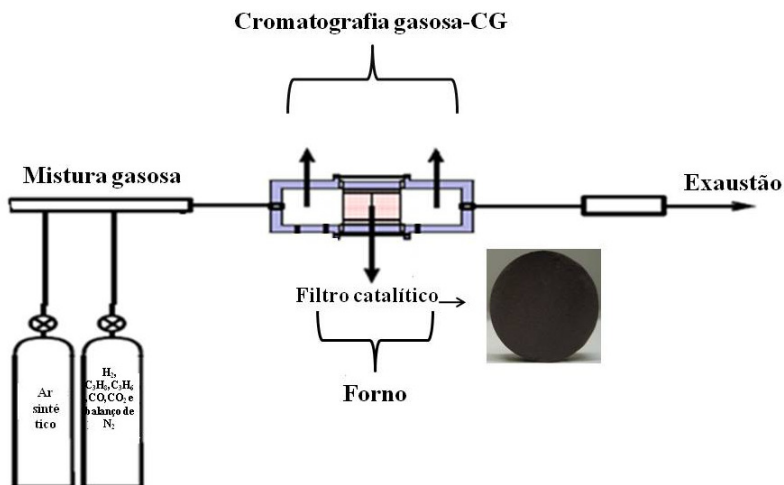
**Figura 5:** Fotografias referentes ao porta-amostra para o ensaio de eficiência de filtração de aerossóis: (a) sem o catalisador e (b) com o catalisador.

#### 4.3.7. Eficiência catalítica

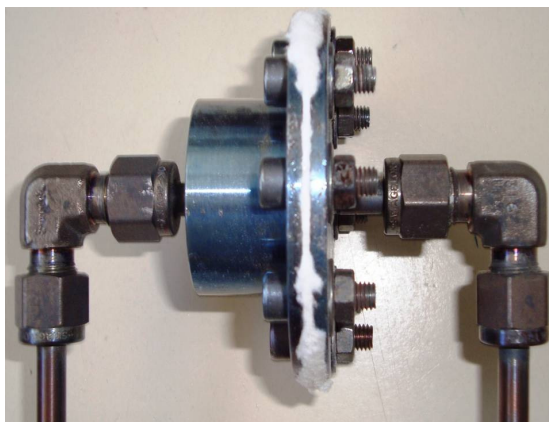
O sistema utilizado para os ensaios de eficiência catalítica foi desenvolvido no Laboratório de combustão e engenharia de sistemas térmicos da UFSC.

Os testes catalíticos foram realizados em uma bancada experimental, conforme o esquema descrito na Figura 6, onde foi montado com um reator cilíndrico de aço inox com 30 mm de diâmetro e 10 mm de espessura (Figura 7), forno e controladores de fluxo (Figura 8), e também a mistura gasosa 503 ppm  $C_3H_8$ ; 0,3%  $C_3H_6$ ; 954 ppm CO; 25%  $CO_2$ ; 311 ppm  $H_2$  e balanço de  $N_2$  e ar sintético. Aproximadamente 7 g dos filtros catalíticos foram usados para os testes. Estes filtros foram colocados dentro do reator e este foi isolado com manta de alumina. A temperatura foi controlada pelo termopar do forno e um termopar adicional. O reator foi colocado no forno e a temperatura foi aumentada até  $150 \pm 6^\circ C$  sob fluxo de nitrogênio ( $N_{50}$ ) numa vazão de aproximadamente 40 mL/min e mantido nesta temperatura por 60 min sob fluxo de 5%  $H_2$ /95% Argônio (40 mL/min) para redução *in situ* do catalisador. Em seguida adicionou-se novamente um fluxo de  $N_2$  por 15 min para purgar o sistema. O sistema foi então alimentado com uma mistura gasosa composta por: 503 ppm  $C_3H_8$ ; 0,3%  $C_3H_6$ ; 954 ppm CO; 25%  $CO_2$ ; 311 ppm  $H_2$  e balanço de  $N_2$  e ar sintético (10%  $O_2$ ), com um fluxo de 1,33 L/min. O tempo espacial usado foi  $w$  (massa catalisador)/ $F$  (fluxo) =  $0,018 \text{ g.s/cm}^3$ . Os gases coletados foram acondicionados em tubos de ensaio com vácuo de 6 mL (Vacuette). A pressão nos dois cilindros foi mantida constante em 2 bar. As coletas de gás foram feitas

com uma seringa Gastight (Agilent Technologies PTFE). O procedimento foi realizado nas mesmas condições nas temperaturas de  $300\pm 6^\circ\text{C}$  e  $500\pm 6^\circ\text{C}$ .



**Figura 6:** Desenho esquemático da bancada experimental.



**Figura 7:** Fotografia mostrando o reator de aço e inox projetado e utilizado nos testes.



**Figura 8:** Fotografia da bancada laboratorial com os controladores de vazão e do forno utilizado.

As análises dos reagentes e dos produtos gasosos formados foram realizadas por cromatografia gasosa equipado com Detector de Condutividade Térmica (TCD). As injeções dos gases foram feitas manualmente com um volume de 0,5 mL. Os gases foram analisados com duas colunas diferentes. Para analisar  $\text{CO}_2$ , hidrocarbonetos e  $\text{H}_2\text{O}$  foi utilizada a coluna capilar Porapak Q (19091P-Q040) (30 mm comprimento, 0,32 mm diâmetro e 20  $\mu\text{m}$  filme). Para analisar o  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$  e  $\text{CO}$  foi utilizada a coluna capilar HP Molesieve (19091P-MS4) (30 mm comprimento, 0,32 mm diâmetro e 12  $\mu\text{m}$  filme). Hélio foi utilizado como gás de arraste nas duas colunas (40 cm/s).

Para os cálculos de conversão dos gases foram feitas curvas de calibração para as duas colunas, em relação ao volume de injeção e área do cromatograma. Em seguida, calculou-se a massa de gás presente em cada volume (gás de composição conhecida) e traçou-se uma curva relacionando a massa e a área do cromatograma para cada gás estudado. A partir das curvas obtidas, determinou-se a equação 11 (genérica para todos os gases) que foi utilizada para encontrar a massa dos gases na entrada e na saída nas diferentes temperaturas estudadas ( $y$  = área do cromatograma e  $x$  = massa (mg)). Para o cálculo das conversões foram utilizadas as massas de entrada e saída do gás conforme equação 12. A Tabela 3 apresenta as condições cromatográficas utilizadas.

$$y = ax - b \quad (11)$$

$$\frac{m_{entrada} - m_{saída}}{m_{entrada}} \times 100 \quad (12)$$

**Tabela 3:** Dados referentes às condições de teste no cromatógrafo.

<b>Dados</b>	<b>Coluna Poropak Q</b>	<b>Coluna Molesieve</b>
Vazão de injeção	0,5 mL/min	0,5 mL/min
Temperatura do injetor (°C)	240	250
Temperatura do detector (°C)	250	250
Detector	TCD	TCD
Split	50:1	50:1
Gás de arraste	Hélio	Hélio
Vazão do gás	2,2 mL/min	1,6 mL/min



## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Caracterização das fibras naturais de sílica amorfa (FNSA)

As fibras naturais de sílica amorfa foram caracterizadas de acordo com suas propriedades química, estrutural, microestrutural e térmicas. Estas análises estão apresentadas nas próximas seções.

#### 5.1.1. Espectrometria de fluorescência de raios X (FRX)

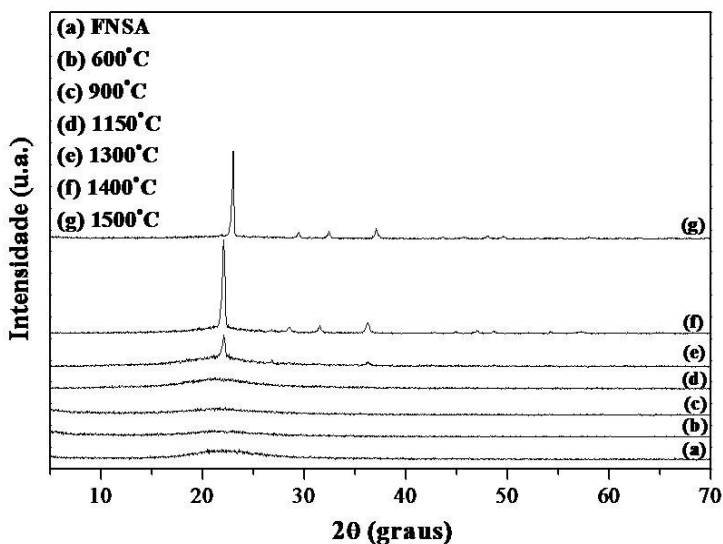
A Tabela 4 mostra a composição química, determinada por FRX, das fibras naturais de sílica amorfa (FNSA) no estado de fornecimento. A partir da análise da Tabela 4, pode-se verificar que as FNSA são constituídas, predominantemente, de sílica (94,83%) e outros óxidos em menores quantidades. A perda ao fogo, provavelmente relacionada à água de constituição e/ou matéria orgânica presentes na amostra, foi de 3,79%.

**Tabela 4:** Composição química das fibras naturais de sílica amorfa (FNSA).

<b>Óxidos constituintes</b>	<b>% em massa</b>
SiO <sub>2</sub>	94,83
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,24
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,02
CaO	0,08
Na <sub>2</sub> O	0,05
K <sub>2</sub> O	<0,01
MnO	<0,01
TiO <sub>2</sub>	0,02
MgO	0,96
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	<0,01
ZrO <sub>2</sub>	----
Perda ao fogo	3,79

### 5.1.2. Difração de raios X (DRX)

A Figura 9 mostra os difratogramas de raios X das fibras naturais de sílica amorfa no estado de fornecimento e tratadas termicamente a 600, 900, 1150, 1300, 1400 e 1500°C por 30 minutos. Pode-se observar que o difratograma das FNSA (Fig.9a) apresenta caráter amorfo, isto é, formado por um halo de baixa intensidade entre 14 e 30°, sem picos referentes a fases cristalinas. A posição do halo e a forma dos mesmos tendem para um valor próximo ao pico principal do quartzo que ocorre por volta de 22°. A fase amorfa mantém-se até a temperatura de 1300°C onde inicia-se a cristalização do material com a formação de cristobalita- $\alpha$  (JCPDS 82-1235), conforme mostrado na Figura 9 (e) (ICDD e JCPDS, 1981).

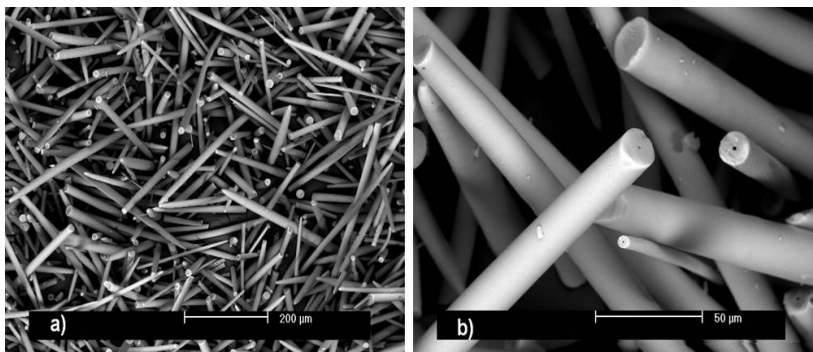


**Figura 9:** Difratogramas das amostras das fibras naturais de sílica amorfa no estado de fornecimento (a) e tratadas termicamente nas temperaturas indicadas por 30 min: (b) 600°C; (c) 900°C; (d) 1150°C; (e) 1300°C; (f) 1400°C e (g) 1500°C.



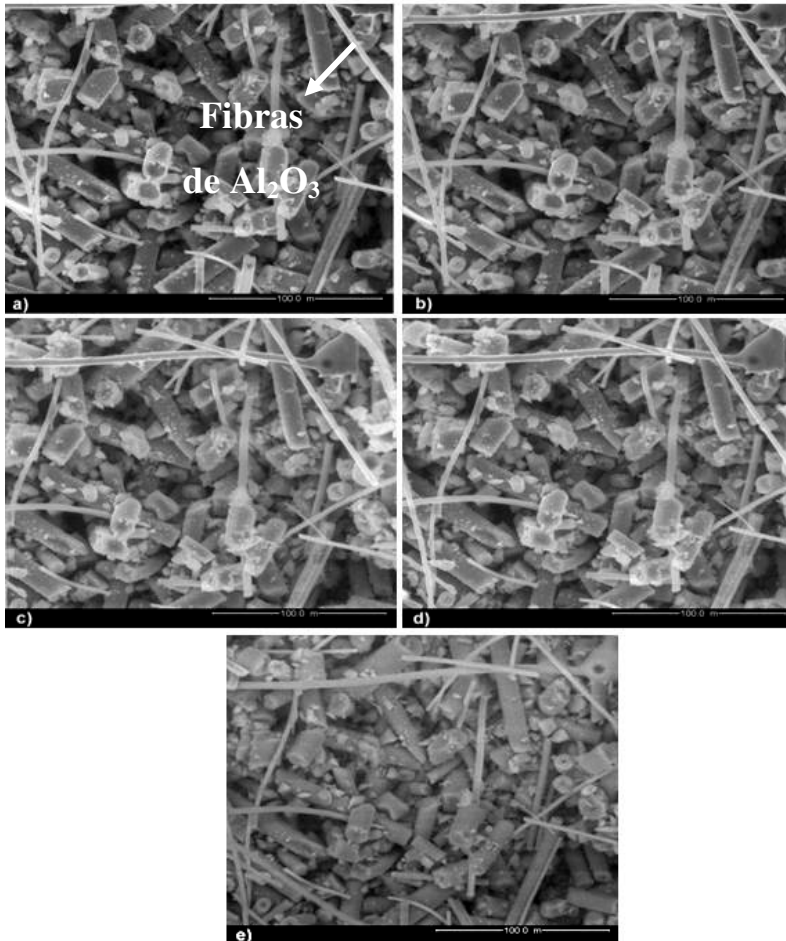
### 5.1.3. Microscopia eletrônica de varredura

A Figura 10 mostra as micrografias obtidas por MEV sem câmara de aquecimento das fibras naturais de sílica amorfa no estado de fornecimento. De acordo com as micrografias, as fibras naturais de sílica amorfa, Figs. 10 (a) e 10 (b) são homogêneas e exibem uma morfologia acicular com diâmetro médio de  $10\ \mu\text{m}$  e comprimentos variando de  $200$  a  $600\ \mu\text{m}$ . Além disso, as fibras de sílica apresentam um orifício interno com diâmetro inferior a  $1\ \mu\text{m}$ .



**Figura 10:** Micrografias (MEV) das fibras naturais de sílica amorfa no estado de fornecimento: (a) Aumento: 100X e (b) Aumento: 500X.

As micrografias da Figura 11 (a-e) foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura com câmara de aquecimento. As imagens foram obtidas durante o aquecimento da amostra em diferentes temperaturas. Observando as micrografias da Figura 11 (a-e) verifica-se que não ocorrem, aparentemente, modificações na microestrutura ou estrutura das fibras naturais de sílica amorfa com o aumento da temperatura. As fibras permanecem com a mesma forma e não há, aparentemente, indícios de formação de fase líquida até a temperatura de  $1348^{\circ}\text{C}$  (Figura 11e). As fibras finas que aparecem na imagem são fibras de alumina provenientes do revestimento do forno onde estavam inseridas as amostras.

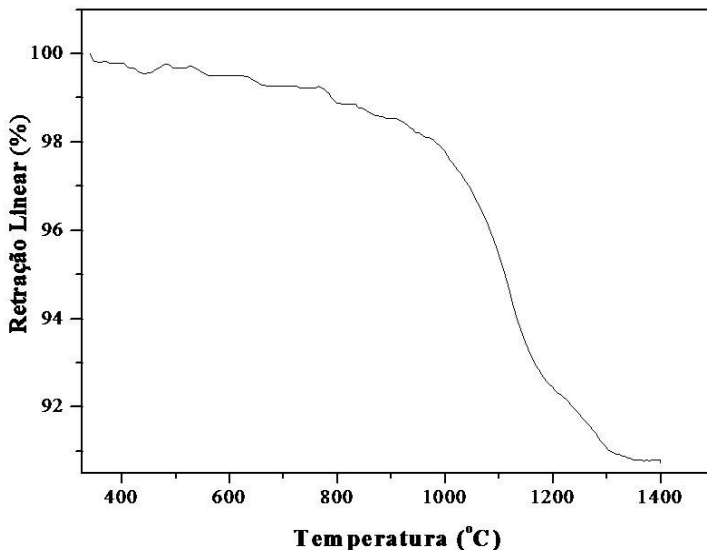


**Figura 11:** Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura com câmara de aquecimento: (a) 882°C; (b) 915°C; (c) 998°C; (d) 1086°C e (e) 1348°C.

#### 5.1.4. Análise dilatométrica

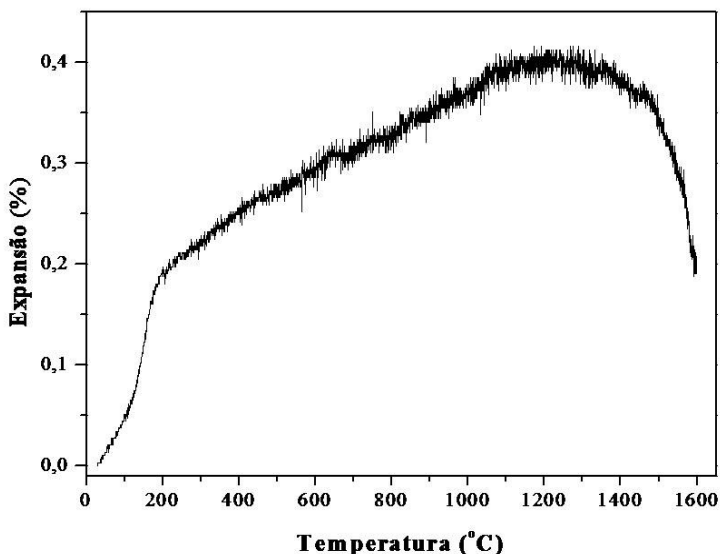
A Figura 12 mostra a curva de retração linear das fibras naturais de sílica amorfa. De acordo com a curva da Figura 12, pode-se observar que a densificação do material tem início a aproximadamente 700°C e término em aproximadamente 1300°C. No intervalo de temperatura compreendido entre 1300 e 1400°C ocorre o início da cristalização do

material, formando a fase cristobalita conforme mostrado nos difratogramas de raios X (Fig. 9).



**Figura 12:** Curva de retração linear das fibras naturais de sílica amorfa.

A Figura 13 mostra a curva de expansão linear ( $\alpha$ ) das FNSA de amostras queimadas a 1300°C por 30 min. A partir desta curva foi determinado o coeficiente de expansão térmica linear nos intervalos de temperaturas compreendidos entre 30 e 148°C ( $\alpha = 9,67 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ) e 148 e 1250°C ( $\alpha = 2,56 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ). Nestes intervalos de temperaturas, as FNSA são amorfas. É importante trabalhar com as fibras dentro destas faixas de temperatura, pois acima disso ocorre a formação da cristobalita, que apresenta um elevado coeficiente de expansão térmica linear ( $27,1 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ) (STRNAD, 1986). Para a aplicação como filtro de exaustão de gases, a temperaturas elevadas, é importante que o coeficiente de expansão térmica seja baixo já que a resistência ao choque térmico pode ser melhorada.

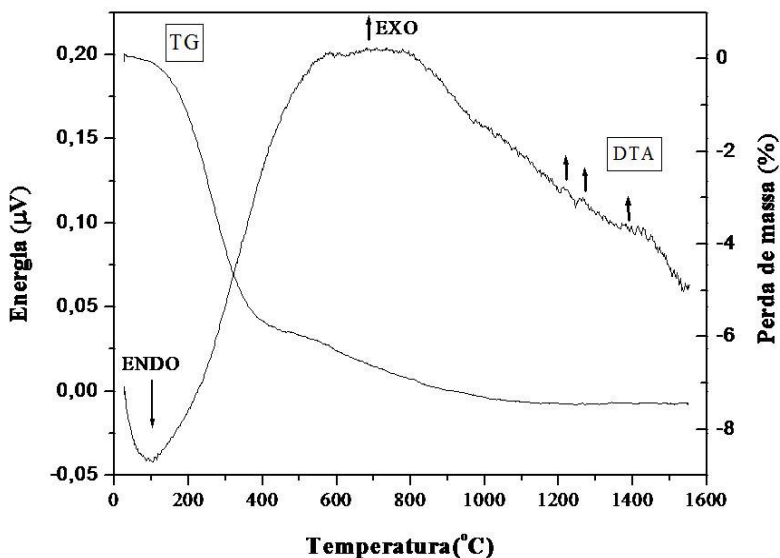


**Figura 13:** Curva de expansão térmica linear das fibras naturais de sílica amorfa obtida a partir de amostra compactada a 5,4 MPa e queimada a 1300°C por 30 min.

#### 5.1.5. Análise termogravimétrica (ATG) e Análise térmica diferencial (ATD)

A Figura 14 mostra as curvas referentes à perda de massa e a curva de análise térmica diferencial. A partir da análise termogravimétrica verificou-se que entre 25°C e 400°C ocorre uma perda de massa de 6% decorrente da eliminação da água adsorvida, água de constituição e matéria orgânica presente no material. Na curva de análise térmica diferencial na faixa de temperatura entre a temperatura ambiente (~25°C), de início do ensaio, 200°C, observa-se um pico endotérmico (por volta de 100°C) devido a perda de água adsorvida. Entre 500 e 900°C observa-se um pico exotérmico aproximadamente por volta 680°C referente, provavelmente, a eliminação de matéria orgânica presente na amostra, pois trata-se de matéria-prima natural. Não foi evidenciado nenhum pico característico de formação de fases cristalinas

antes 1200°C. A partir de 1200°C, observa-se três picos exotérmicos referentes, provavelmente, a cristalização da cristobalita. Com base nesta análise, na análise dilatométrica e na difração de raios X, determinou-se a temperatura máxima de trabalho para as fibras naturais de sílica amorfa (até 1200°C). O objetivo foi manter estas fibras de sílica na fase amorfa, pois nesta fase o coeficiente de expansão térmica linear é baixo estando, desta forma, adequado para a aplicação desejada.



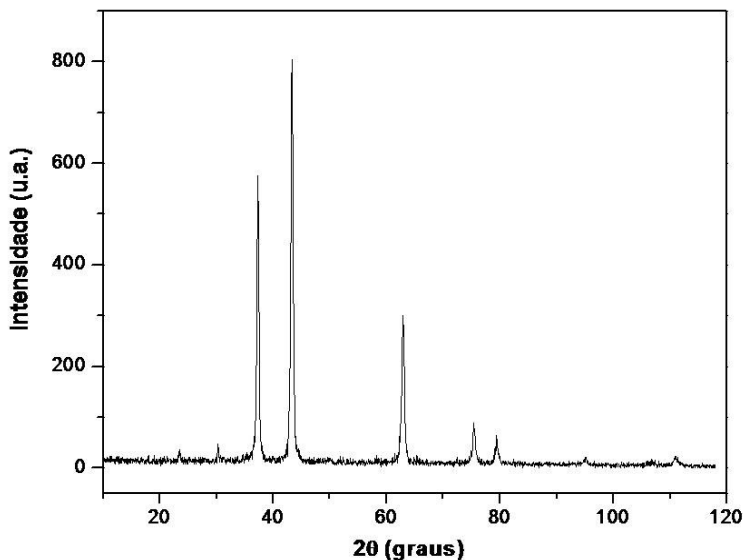
**Figura 14:** Curvas termogravimétrica e de análise térmica diferencial das fibras naturais de sílica amorfa. Taxa de aquecimento de 10°C/min em ar sintético.

## 5.2. Caracterização do óxido de níquel (NiO)

O óxido de níquel (II) comercial foi caracterizado de acordo com sua estrutura cristalina e microestrutura, conforme mostrado nas próximas seções.

### 5.2.1. Difração de raio X (DRX)

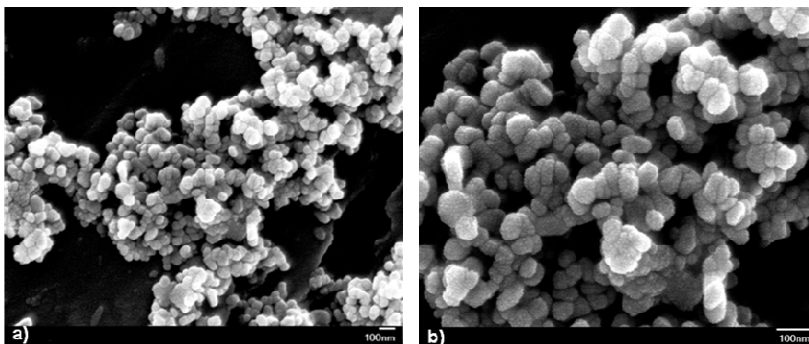
A Figura 15 mostra o difratograma do óxido de níquel (II) comercial utilizado como precursor para formar o catalisador metálico de níquel. De acordo com o cartão ICDD PDF cartão 04-835, os picos do difratograma são referentes ao óxido de níquel II (NiO).



**Figura 15:** Difratograma do óxido de níquel comercial.

### 5.2.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 16 (a e b) mostra as imagens obtidas com microscópio eletrônico de varredura de alta resolução (FEG) do óxido de níquel comercial com dois aumentos diferentes. Pode-se observar nas imagens que as partículas apresentam uma forma esférica e estão aglomeradas. O tamanho médio das partículas, conforme medidas, é de 65 nm.



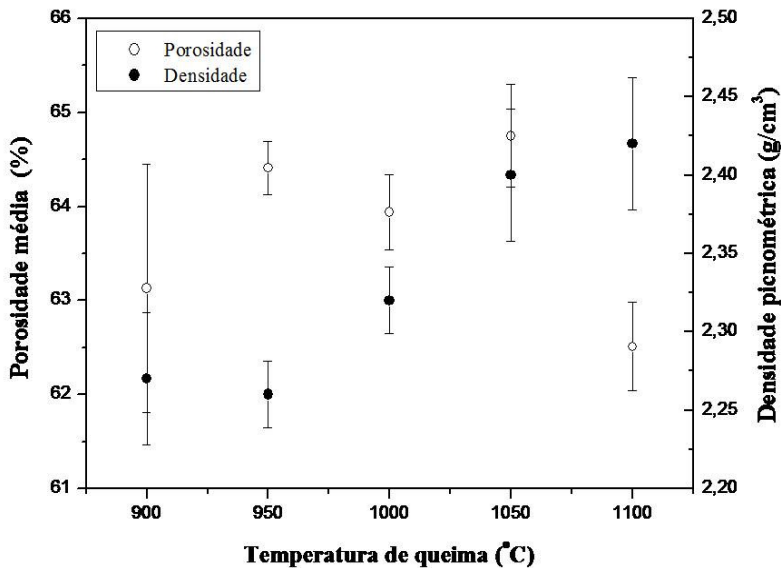
**Figura 16:** Micrografias do óxido de níquel comercial obtidas por microscópio eletrônico de varredura com alta resolução. a) Aumento: 50.000X e b) Aumento: 100.000X.

### 5.3. Caracterização dos suportes/filtros fibrosos cerâmicos

Os suportes/filtros fibrosos cerâmicos foram caracterizados de acordo com suas propriedades físicas, microestrutural, térmica, mecânica, fluidodinâmica e eficiência de filtração.

#### 5.3.1. Densidade picnométrica ( $\rho_t$ ) e porosidade média aparente

A Figura 17 mostra as densidade picnométrica das FNSA e a porosidade média aparente dos suportes/filtros fibrosos cerâmicos em função da temperatura de queima. Pode-se observar, a partir da Figura 17, que a densidade picnométrica e a porosidade média tiveram uma pequena variação com o aumento da temperatura de queima. A densidade picnométrica teve um pequeno aumento com o aumento da temperatura variando de 2,26 a 2,42 g/cm<sup>3</sup> e a porosidade média (62-65%) teve uma pequena diminuição, permanecendo praticamente constante no intervalo de temperatura estudado. Observando ainda as micrografias da Figura 18 (próxima seção), pode-se notar que o filtro tratado a 1100°C (Fig.18c) apresentou uma melhor orientação das fibras. Este comportamento, provavelmente, está relacionado com a menor porosidade deste filtro que se traduz em uma diminuição dos espaços vazios entre as fibras e melhor acomodação destas. A porosidade média praticamente constante era esperada, pois não foi utilizado nenhum agente formador de poros na preparação dos filtros.

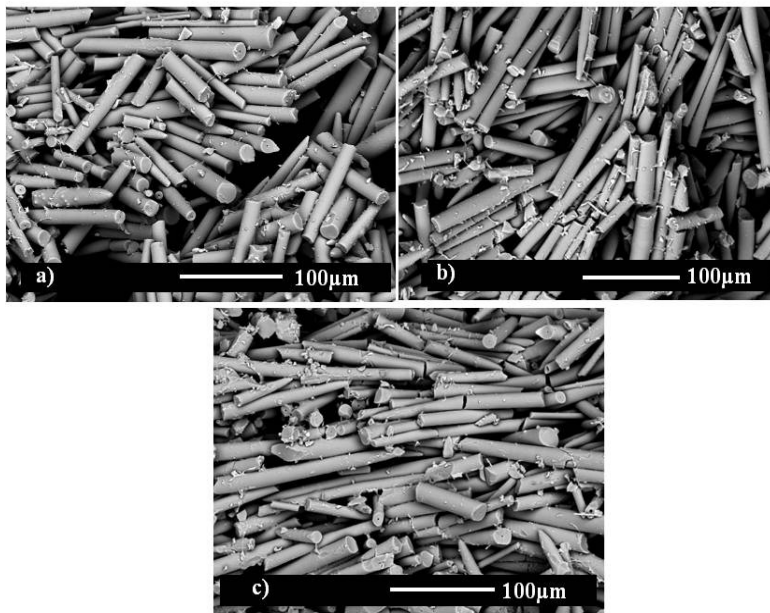


**Figura 17:** Densidade picnométrica ( $\rho_p$ ) das FNSA e porosidade média aparente dos suportes/filtros fibrosos cerâmicos em função da temperatura de queima.

### 5.3.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 18 (a-c) mostra as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos suportes/filtros fibrosos cerâmicos. Foram escolhidas três temperaturas de queima diferentes (900, 1000 e 1100°C) para fazer a análise da microestrutura e morfologia das fibras. Pode-se observar que a estrutura fibrosa nos filtros em diferentes temperaturas é mantida mesmo a altas temperaturas conforme mostrado nas imagens abaixo. Porém, observa-se, na temperatura de 1100°C, uma maior densificação das fibras relacionada ao processo de queima. As fibras apresentam orientação aleatória, porém, na temperatura de 1100°C apresentam uma orientação preferencial.

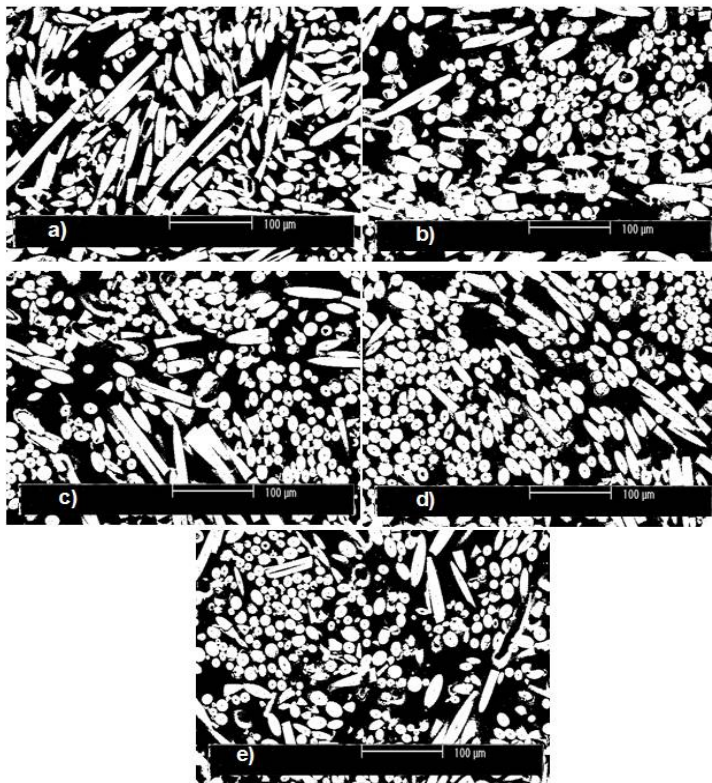




**Figura 18:** Micrografias (MEV) dos suportes/filtros fibrosos cerâmicos queimados em diferentes temperaturas: (a) 900°C; (b) 1000°C e (c) 1100°C por 30 min.

### 5.3.3. Análise de Imagem

A Figura 19 (a-e) mostra as micrografias dos suportes/filtros fibrosos cerâmicos de amostras embutidas em resinas e polidas. A partir destas imagens e utilizando o programa IMAGO, foi possível determinar a distribuição do tamanho de fibras. Observando as imagens, após a binarização, verifica-se que as fibras estão orientadas aleatoriamente e que apresentam diâmetros de fibras homogêneos conforme mostram os gráficos de distribuição do tamanho de fibras da Figura 20.

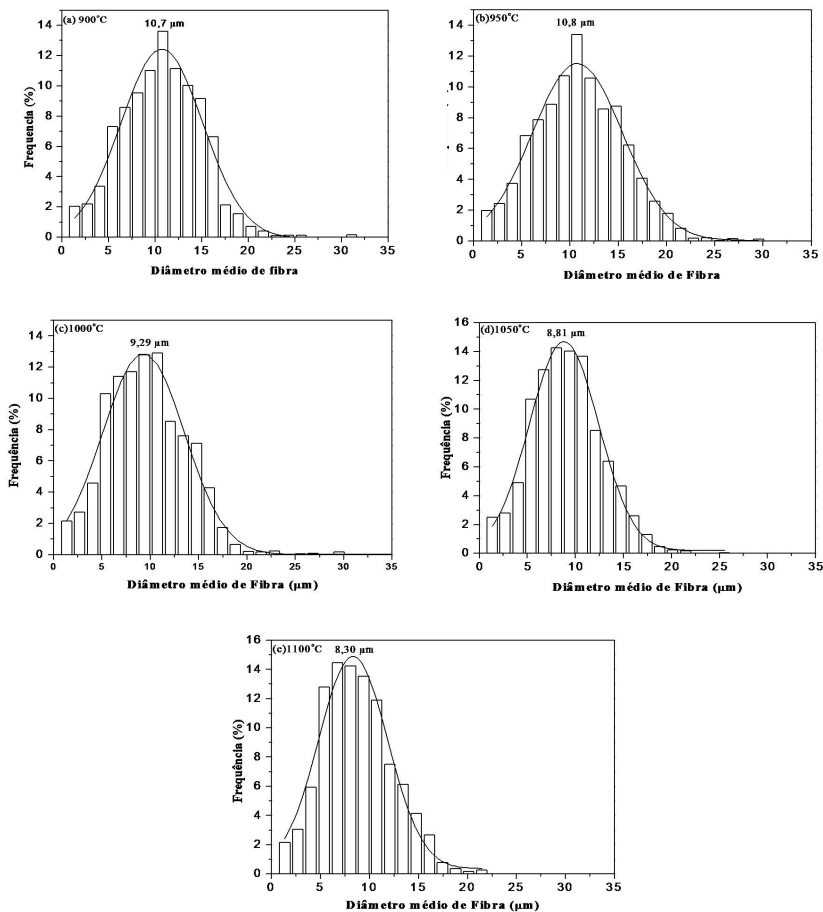


**Figura 19:** Micrografias (MEV) dos suportes/filtros fibrosos cerâmicos (embutidos em resina) queimados em diferentes temperaturas por 30 min: (a) 900°C; (b) 950°C; (c) 1000°C; (d) 1050°C e (e) 1100°C.

A partir da análise de imagem foi possível determinar a distribuição e o diâmetro médio de fibras nos suportes/filtros fibrosos cerâmicos nas diferentes temperaturas de teste, 900-1100°C (Figura 20 (a-e)). Pode-se observar que os filtros apresentam uma distribuição homogênea de diâmetro de fibras. O diâmetro médio encontrado para as fibras em todas as temperaturas foi de  $9,6 \pm 1,1 \mu\text{m}$ , que está próximo ao diâmetro teórico de 10 µm encontrado para estas fibras (ESPER 2000).

Pode-se observar, ainda na Figura 20 (a-e), a diminuição no tamanho médio de fibras com o aumento da temperatura de queima dos filtros. A variação no diâmetro médio das fibras foi de 8,3-10,7 µm. A diminuição no diâmetro médio das fibras pode estar relacionada com a

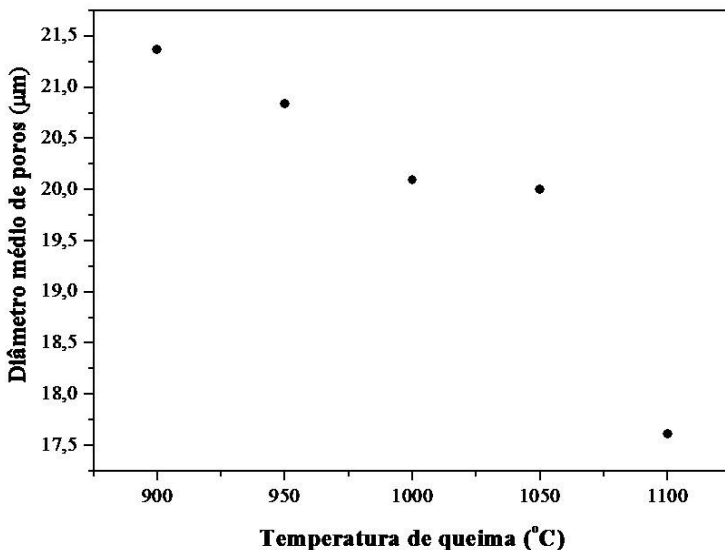
maior densificação do arranjo de fibras (Fig.17) e com o aumento significativo da retração térmica linear com a temperatura conforme será discutido nas próximas seções (Fig.22). A diminuição do diâmetro médio de fibras reduziu a porosidade nos suportes/filtros (Figura 17). Além disso, ocorreu também uma diminuição no diâmetro médio de poros que será visto na seção seguinte (Fig. 21).



**Figura 20:** Distribuição do tamanho médio de fibras dos filtros nas diferentes temperaturas: (a) 900°C; (b) 950°C ; (c) 1000°C; (d) 1050°C e (e) 1100°C

### 5.3.4. Diâmetro médio de poros

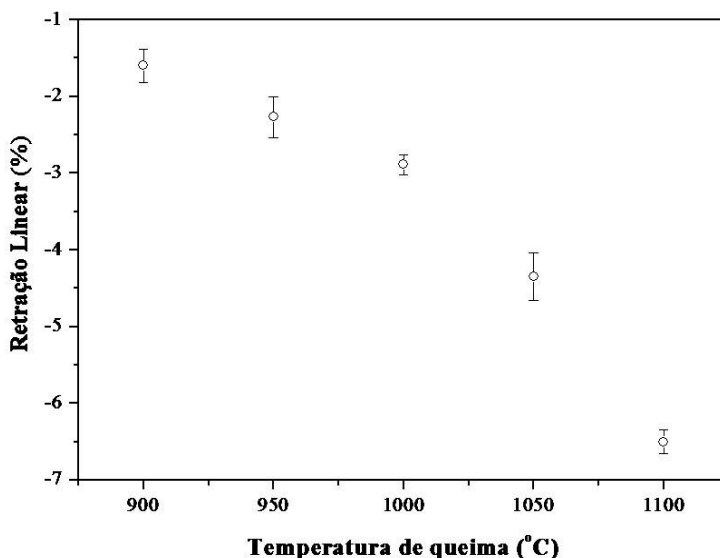
A Figura 21 mostra a relação do diâmetro médio de poros com a temperatura de queima dos suportes/filtros fibrosos cerâmicos. Pode-se observar que à medida que aumenta a temperatura de queima, o diâmetro de poros diminui nos suportes/filtros fibrosos cerâmicos. Este comportamento pode ser relacionado com o empacotamento das fibras (densificação) e uma orientação preferencial como mostrado na microscopia eletrônica de varredura para temperatura de queima de 1100°C (Figura 18(c)), visto que, este filtro foi o que apresentou menor diâmetro de poros e também menor porosidade (Fig.17). O diâmetro médio de poros variou de 17,6 a 21,4  $\mu\text{m}$ .



**Figura 21:** Diâmetro médio de poros em função da temperatura de queima.

### 5.3.5. Retração linear

A Figura 22 apresenta o percentual de retração linear dos suportes/filtros fibrosos cerâmicos em função da temperatura de queima. Pode-se verificar, a partir da figura, um aumento significativo de retração linear com o aumento da temperatura de queima. O suporte/filtro fibroso, tratado a  $900^{\circ}\text{C}$ , foi o que apresentou a menor retração e o maior diâmetro médio de poros (Fig.21). Já o suporte/filtro fibroso tratado a  $1100^{\circ}\text{C}$ , apresentou o maior valor de retração linear e o menor diâmetro médio de poros. Com o processo de queima (aumento de temperatura) os filtros fibrosos se retraíram muito com maior densificação e diminuição do diâmetro médio de poros e também da porosidade. Essas características do material têm grande influência nas propriedades finais dos filtros que serão abordadas nos itens a seguir e, conseqüentemente, estão relacionadas com a aplicação deste material como filtro para exaustão de gases a temperaturas elevadas.



**Figura 22:** Retração térmica linear em função da temperatura de queima.

### 5.3.6. Resistência mecânica à compressão

Os valores médios de resistência mecânica à compressão e da porosidade média dos suportes/filtros fibrosos cerâmicos em função das temperaturas de queima estão mostrados na Tabela 5. Observa-se que a resistência mecânica (1,94-2,41 MPa) e a porosidade (62-65%) variaram dentro de um pequeno intervalo em função do tratamento térmico, evidenciando que com o aumento da temperatura não ocorreram grandes modificações nos suportes/filtros fibrosos cerâmicos já que os valores de resistência mecânica e porosidade podem ser considerados praticamente constantes no intervalo de temperatura de testes. Porém, pode-se observar uma relação entre a resistência mecânica e a porosidade, mostrando dependência entre elas (Tabela 5). O suporte/filtro tratado a 900°C apresentou uma menor porosidade e, conseqüentemente, uma maior resistência mecânica, e o suporte/filtro tratado na temperatura de 1050°C apresentou uma maior porosidade e uma resistência mecânica menor. Os valores de resistência mecânica à compressão encontrados na literatura para filtros fibrosos com porosidades na faixa de 57-78% são de 0,3-1,5 MPa (MULLER et al, 2009).

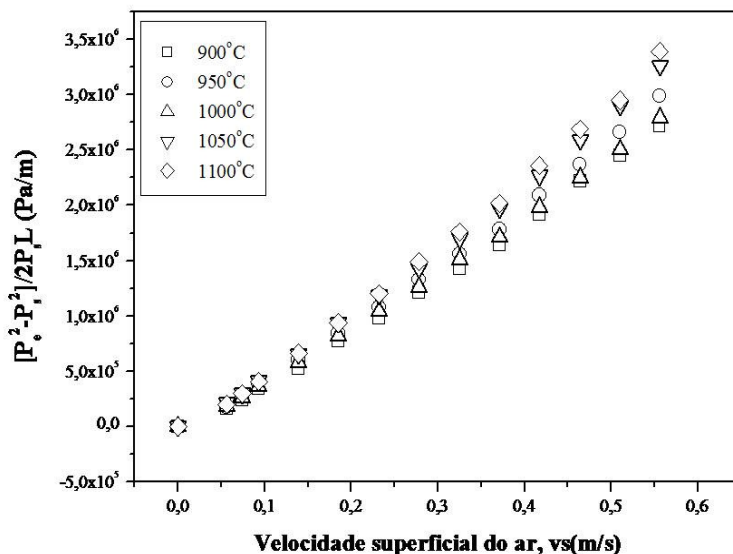
**Tabela 5:** Porosidade média e resistência mecânica média à compressão dos suportes/filtros fibrosos cerâmicos.

<b>Suportes/filtros fibrosos cerâmicos</b>	<b>Porosidade média (%) ± sd</b>	<b>Resistência mecânica média à compressão MPa ± sd</b>
900°C	63,13 ± 1,32	2,41 ± 0,165
950°C	64,41 ± 0,281	2,26 ± 0,125
1000°C	63,94 ± 0,396	2,40 ± 0,0610
1050°C	64,75 ± 0,546	1,94 ± 0,0857
1100°C	62,51 ± 0,470	2,20 ± 0,152

### 5.3.7. Permeabilidade a temperatura ambiente

A Figura 23 mostra uma curva típica de queda de pressão em função da velocidade superficial do ar medida na temperatura ambiente para os suportes/filtros fibrosos cerâmicos queimados em diferentes temperaturas. Observa-se na Figura 23 que a queda de pressão aumenta com o aumento da velocidade superficial do ar, seguindo uma tendência

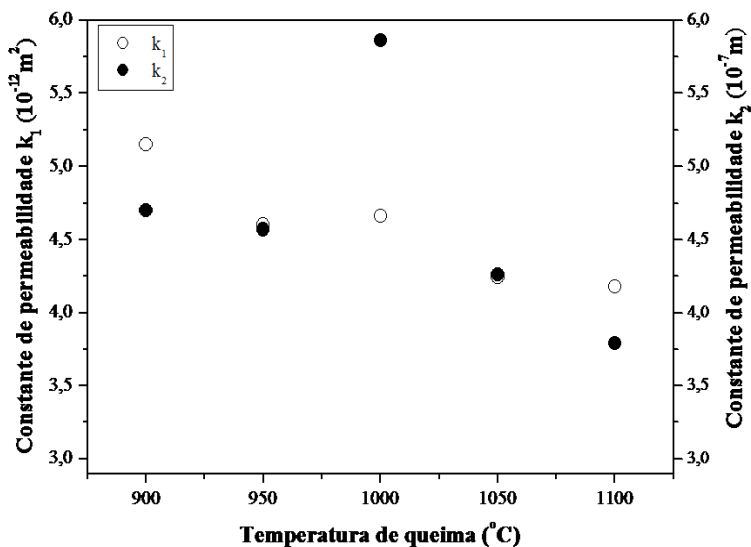
parabólica em todos os casos, onde confirma que a equação de Forchheimer se ajusta melhor aos dados experimentais do que a relação linear indicada pela lei de Darcy. Pode-se observar também na Figura 23 que o filtro queimado a 1100°C apresenta a maior queda de pressão e, conseqüentemente, as menores constantes de permeabilidade ( $k_1$  e  $k_2$ ). O filtro queimado a 900°C apresenta a menor queda de pressão e constantes de permeabilidade maiores. A queda de pressão nos filtros é fortemente influenciada pelas características físicas discutidas acima como porosidade (Fig. 17) e diâmetro médio de poros (Fig. 21). Na temperatura de 900°C a porosidade e o diâmetro de poros são maiores do que em 1100°C levando o filtro a ter uma menor queda de pressão e, conseqüentemente, uma menor barreira para a passagem do gás.



**Figura 23:** Queda de pressão nos suportes/filtros fibrosos cerâmicos em função da velocidade superficial do ar.

A Figura 24 mostra as constantes de permeabilidade darciana ( $k_1$ ) e não darciana ( $k_2$ ) em função da temperatura de queima dos suportes/filtros fibrosos cerâmicos. Observa-se na Figura 24 que as constantes de permeabilidade diminuem com o aumento da temperatura,

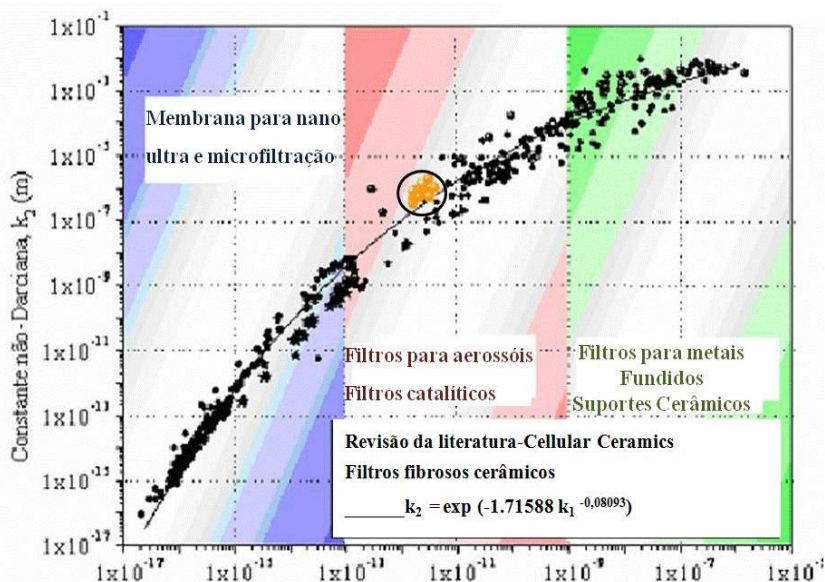
exceto a 1000°C. Estes desvios das constantes de permeabilidade podem estar relacionados a problemas na amostra preparada aos quais têm relação com modificações microestruturais ocorridas durante a queima. Como discutido anteriormente o diâmetro médio de poros diminuiu e a porosidade também com o aumento da temperatura, dificultando assim a passagem do gás. As constantes de permeabilidade encontradas permanecem numa faixa constante variando de 4,18 a  $5,15 \times 10^{-12} \text{ m}^2$  para  $k_1$  e de  $3,19$  a  $4,7 \times 10^{-7} \text{ m}$  para  $k_2$ . De acordo com a literatura, foram encontrados valores de  $k_1$  para filtros cerâmicos fibrosos variando de  $0,4$  a  $4,8 \times 10^{-11} \text{ m}^2$  ( $\epsilon \cong 0,8-0,95$ ) (SEVILLE et al,1989). Innocentini (INNOCENTINI, 1997) trabalhou com um fluxo de ar através de um meio fibroso comercial ( $\epsilon \cong 0,8$ ) e encontrou valores médios experimentais para  $k_1$  e  $k_2$  de  $1,72 \times 10^{-11} \text{ m}^2$  e  $2,04 \times 10^{-6} \text{ m}$ , respectivamente. É importante salientar que os valores experimentais encontrados para  $k_1$  e  $k_2$ , neste trabalho, estão na mesma ordem de grandeza de filtros fibrosos cerâmicos utilizados em diversas aplicações industriais, tais como, filtração de gases quentes.



**Figura 24:** Constantes de permeabilidade darciana ( $k_1$ ) e não darciana ( $k_2$ ) em função da temperatura de queima dos suportes/filtros fibrosos cerâmicos.



A Figura 25 mostra os valores experimentais de  $k_1$  e  $k_2$  para diversos materiais porosos, evidenciando os valores médios experimentais das constantes de permeabilidade para os filtros cerâmicos fibrosos processados neste trabalho. Pode-se verificar de acordo com a literatura que os filtros fibrosos em estudo encontram-se na faixa típica de filtros utilizados para filtração de aerossóis. Os dados para os filtros fibrosos cerâmicos deste trabalho estão evidenciados no círculo (INNOCENTINI et al, 2005 em SHEFFLER & COLOMBO).

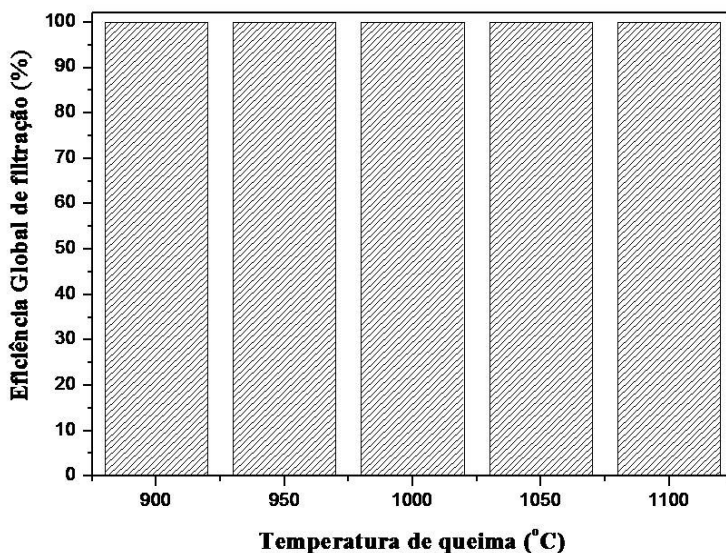


**Figura 25:** Constantes de permeabilidade darciana ( $k_1$ ) e não darciana ( $k_2$ ) da literatura (Adaptado de INNOCENTINI et al, 2005 em SHEFFLER & COLOMBO).

### 5.3.8. Eficiência de Filtração

A Figura 26 mostra a eficiência global de filtração dos suportes/filtros fibrosos cerâmicos em função da temperatura de queima. Pode-se verificar que para todos os filtros estudados a eficiência global de filtração foi alta, isto é, aproximadamente 100%, indicando que praticamente todas as partículas foram coletadas pelos filtros. A

eficiência de filtração depende da estrutura do filtro, das condições de operação do filtro e também das características do aerossol utilizado (STEFFENS & COURY, 2007a). O de pó aerossol testado foi um concentrado de rocha fosfática com diâmetro médio de partículas de 20  $\mu\text{m}$ . A partir deste ensaio de eficiência global de filtração (Figura 26) pode-se ter uma idéia geral do comportamento das fibras em relação à aderência ou rejeição de partículas com diâmetros na faixa de 20  $\mu\text{m}$ . Todos os suportes/filtros cerâmicos fibrosos apresentaram resultados promissores para serem utilizados em processos de filtração de limpeza de gases de partículas com diâmetros na faixa de 20  $\mu\text{m}$ . Porém, não foram realizados ensaios com partículas menores que estão presentes na combustão incompleta do diesel, partículas com diâmetros na faixa de 15-40 nm.



**Figura 26:** Eficiência de filtração em função da temperatura de queima.

## 5.4. Caracterização dos filtros catalíticos

Os filtros catalíticos foram caracterizados de acordo com as propriedades física, química, mecânica, estrutural, microestrutural, fluidodinâmica, eficiência de filtração e eficiência catalítica.

### 5.4.1. Características físicas, químicas e mecânicas

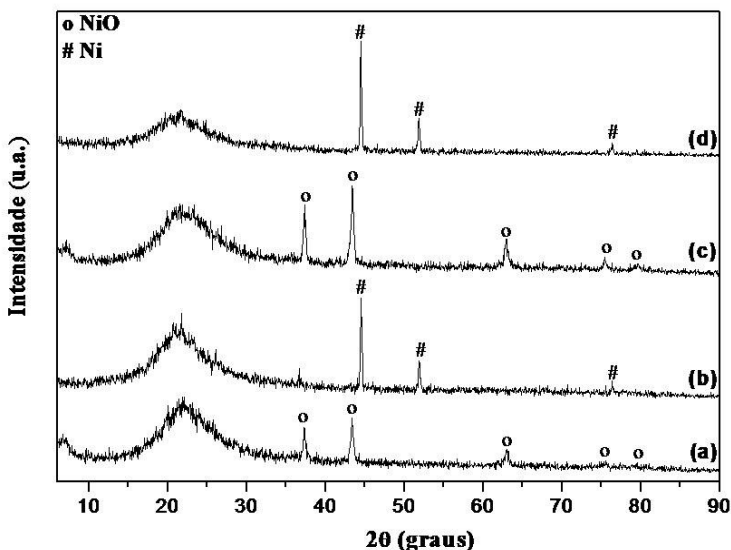
A Tabela 6 resume as propriedades físicas, químicas e mecânicas (conteúdo de Ni, área de superfície total BET, porosidade, diâmetro de poros, tortuosidade, coeficiente de variação da distância entre as partículas e resistência mecânica à compressão) dos filtros catalíticos obtidos pela nova rota seca (*in situ*) e pela rota úmida, assim como do suporte/filtro fibroso sem catalisador utilizado como referência. Pode-se observar a partir da análise da Tabela 6, que o filtro obtido pela rota úmida apresentou uma porosidade ligeiramente inferior, causada, provavelmente, pelo entupimento dos poros sub-micrométricos pelas partículas menores de Ni. A resistência mecânica à compressão foi semelhante para a nova rota seca (*in situ*), rota úmida e para o suporte/filtro fibroso. Os valores de área superficial revelaram que a adição do catalisador de níquel sobre a superfície das fibras, nos suportes/filtros fibrosos, resultou em um aumento significativo em sua área de superfície. Notavelmente, a área de superfície dos filtros catalíticos obtidos pela nova rota seca 2 (6,79%Ni) e pela rota úmida (3,98%Ni) é superior à área de superfície dos filtros obtidos pela nova rota seca 1 (3,67%Ni). Os diâmetros de poros para os filtros catalíticos obtidos pela nova rota seca (*in situ*) e rota úmida são similares aos diâmetros de poros do suporte/filtro fibroso. Os filtros catalíticos obtidos pela nova rota seca (1 e 2) e rota úmida apresentaram uma maior tortuosidade do que o suporte/filtro fibroso. Este comportamento está relacionado, provavelmente, com as partículas de níquel que dificultam a passagem do gás. O filtro catalítico que apresentou o melhor coeficiente de variação da distância entre partículas de Ni sobre a superfície das fibras foi o filtro obtido pela nova rota seca (*in situ*) (2), como será discutido nas próximas seções.

**Tabela 6:** Propriedades físicas, químicas e mecânica dos filtros catalíticos (rotas seca e úmida) e suporte/filtro fibroso.

Propriedades	Rotas/suporte			
	Nova rota seca (1)	Nova rota seca (2)	Rota úmida	Suporte/filtro fibroso
Conteúdo de Ni (% em massa)	3,67	6,79	3,98	0
$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	4,13	11,1	12,2	< 0,01
Porosidade (%)	64,6 ± 1,3	64,0±0,80	61,3 ± 1,4	63,9 ±0,4
Diâmetro médio de poros (µm)	21,86	23,10	22,21	20,09
Tortuosidade (-)	2,21 ± 0,18	2,46±0,01	2,34 ± 0,06	1,73 ± 0,01
Coefficiente de variação Ni (-)	0,37	0,25	0,65	-
Resistência à compressão (MPa)	1,9 ± 0,3	2,4±0, 2	2,4 ± 0,4	2,4 ± 0,1

#### 5.4.2. Difração de raios X (DRX)

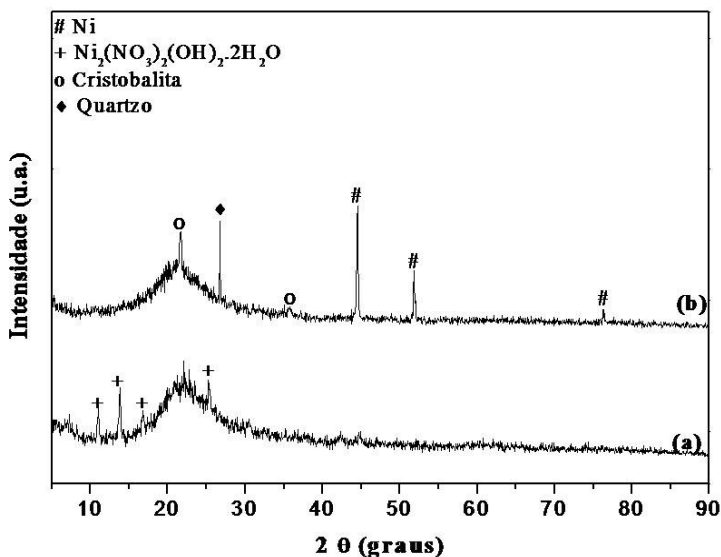
A Figura 27 (a-d) mostra os padrões de difração de raios X para os filtros catalíticos obtidos pela nova rota seca (*in situ*) com 3,67 e 6,79% (valores reais) de níquel (Ni). As Figuras 27 (a) e (c) mostram os filtros catalíticos antes do processo de redução e as Figuras 27 (b) e (d) mostram após o processo de redução/sinterização. A Fig. 27 (a) e (c), mostra os padrões de DRX dos filtros catalíticos antes do processo de redução. O halo em torno de 22° é referente à SiO<sub>2</sub> amorfa. Os picos em  $2\theta = 37^\circ, 43^\circ, 63^\circ, 75^\circ$  e  $79^\circ$  são característicos do NiO (ICDD PDF cartão 04-835). Os padrões de DRX dos filtros catalíticos após o processo de redução/sinterização são mostrados na Fig. 27 (b) e (d). Pode-se verificar, na Figura 27 (b), a redução do NiO para níquel metálico com o aparecimento dos picos em  $2\theta = 44^\circ, 52^\circ, 76^\circ$  (ICDD PDF cartão 04-850). A reação de redução ocorreu com o auxílio da temperatura e do gás redutor utilizado 5%H<sub>2</sub>/95%N<sub>2</sub>. A ausência de picos atribuídos a silicatos, no difratograma, indica que não houve, aparentemente, interação entre o catalisador de níquel e as fibras naturais de sílica amorfa.



**Figura 27:** Difratoograma dos filtros catalíticos obtidos pela nova rota seca (*in situ*): (a) antes do processo de redução; (b) após o processo de redução (3,67%Ni); (c) antes do processo de redução e (d) após o processo de redução (6,79%Ni).

A Figura 28 (a e b) mostra o padrão de difração de raios X para o filtro catalítico obtido pela rota úmida (3,98% Ni) com a solução de nitrato de níquel  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,5M). O halo em torno de  $22^\circ$  é referente à  $\text{SiO}_2$  na fase amorfa. O difratoograma da Figura 28 (a) é referente ao filtro rota úmida antes do processo de redução. Os picos em  $2\theta = 11^\circ, 14^\circ, 17^\circ, 22^\circ$  e  $25^\circ$  são referentes ao hidróxido nitrato de níquel hidratado ( $\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) (ICDD PDF cartão 27-0952). Após o processo de redução (Figura 28 (b)), entretanto, níquel metálico ( $2\theta = 44^\circ, 52^\circ, 76^\circ$ ) (ICDD PDF cartão 04-850), quartzo ( $2\theta = 26,7^\circ$ ) (ICDD PDF cartão 85-0797) e cristobalita ( $2\theta = 21,6^\circ, 35,5^\circ$ ) (ICDD PDF cartão 27-0605) foram formados. A cristalização do quartzo e da cristobalita na rota úmida estão, provavelmente, relacionadas com a atmosfera de vapor de água formada durante o tratamento térmico. Quando sistemas cerâmicos contendo silicatos líquidos são submetidos a

atmosferas contendo elevado vapor de água ocorre uma diminuição da temperatura de vitrificação que resulta em uma diminuição da viscosidade do silicato líquido e como consequência um decréscimo na temperatura de cristalização das fases presentes no sistema (IVAN, 1969).

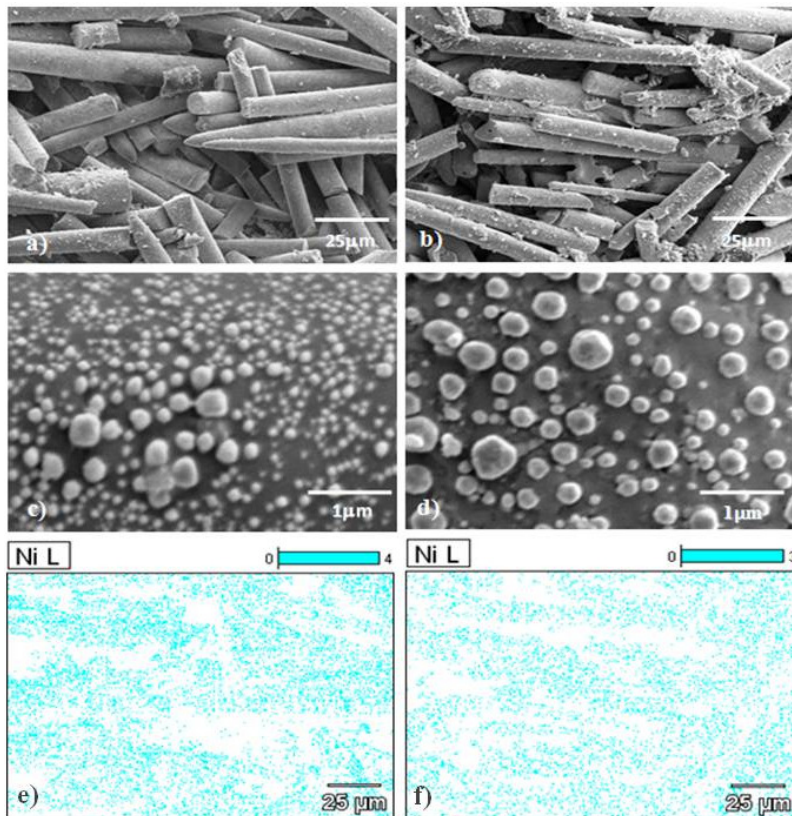


**Figura 28:** Difratograma do filtro catalítico obtido pela rota úmida (3,98% Ni): (a) antes do processo de redução e (b) após o processo de redução.

### 5.4.3. Microscopia eletrônica de varredura com mapeamento

A Figura 29 (a-f) mostra micrografias (MEV) e imagens de mapeamento dos filtros catalíticos obtidos pela nova rota seca (*in situ*) com 3,67% Ni (Fig.29 a, c e e) e 6,79% Ni (Fig.29 b, d e f). As Figuras 29 (a) e (b) mostram micrografias (MEV) das fibras naturais de sílica amorfa com as partículas de níquel depositadas sobre as fibras. Nas Fig.29 (c) e (d), devido ao aumento de 15.000 vezes, é possível verificar que as partículas de níquel estão homogeneamente distribuídas sobre as fibras naturais de sílica amorfa nos filtros com 3,67% Ni (Fig.29 (c)) e

6,79% Ni (Fig.(29 (d)). Pode-se observar que as partículas de níquel apresentam forma esférica com diferentes tamanhos e o níquel permanece depositado sobre a superfície das fibras facilitando desta forma a reação catalítica com o gás. As imagens de mapeamento (*color mapping*) (Figs. 29 (e) e (f)) revelaram que os filtros catalíticos obtidos pela nova rota seca (*in situ*) exibiram uma distribuição homogênea das partículas de níquel sobre as fibras. De acordo com as imagens das Figuras (e) e (f), pode-se verificar que na imagem da Figura 29 (f) do filtro com 6,79% de Ni existem menos espaços vazios (em branco), evidenciando uma distribuição mais homogênea das partículas neste filtro. Essa melhor distribuição das partículas sobre as fibras pôde ser comprovada através da análise do coeficiente de variação da distância entre as partículas de níquel. O coeficiente de variação ( $C_v$ ) foi calculado a partir da razão entre o desvio padrão  $\sigma$ , e a média  $\zeta$  ( $C_v = \sigma / \zeta$ ). A análise revelou que o filtro catalítico com 6,79% Ni apresentou um melhor coeficiente de variação da distância entre as partículas de 0,25, enquanto que o filtro catalítico com 3,67% Ni apresentou um coeficiente de variação de 0,37. Quanto mais próximo de zero está o desvio padrão ( $\sigma$ ), a distribuição é mais homogênea, ou seja, as partículas estão bem dispersas sobre a superfície das fibras. Assim, a melhor distribuição de partículas ocorre para o filtro catalítico com 6,79% Ni.

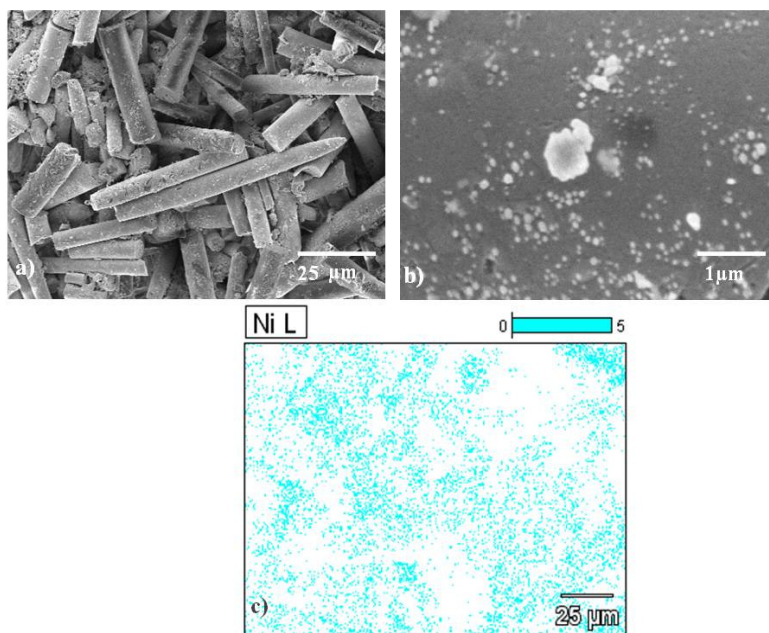


**Figura 29:** Micrografias (MEV) e mapeamento dos filtros catalíticos obtidos pela nova rota seca (*in situ*): (a, c , e) 3,67% Ni e (b, d, f ) 6,79% Ni.

A Figura 30 (a-c) mostra as micrografias e as imagens do mapeamento dos filtros catalíticos obtidos pela rota úmida (3,98% Ni) com solução de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,5M). A Figura 30 (a) mostra a micrografia das fibras e o níquel depositado sobre as mesmas. Na micrografia da Figura 30 (b) foi feito um aumento de 15.000 vezes para evidenciar a distribuição das partículas de níquel sobre a superfície destas fibras amorfas de sílica. Pode-se observar que o filtro obtido pela rota úmida (Fig.30 (b)) apresentou uma distribuição heterogênea das partículas de níquel sobre as fibras em relação à nova rota seca (*in situ*) (Fig. 29 (c) e (d)), evidenciando assim que o novo processo de deposição do catalisador foi mais eficiente para a obtenção de partículas



com melhor distribuição, ou seja, maior homogeneidade. Esta distribuição heterogênea pôde ser comprovada pela medida do coeficiente de variação. O valor encontrado para a rota úmida foi 0,65, sendo um valor bem maior comparado com os valores encontrados para os filtros catalíticos obtidos pela nova rota seca (*in situ*), sugerindo assim uma distribuição mais heterogênea, ou seja, as partículas de níquel não estão bem distribuídas sobre as fibras. Nas imagens do mapeamento (Fig. 30 (c)), também foi verificada essa heterogeneidade, que, nas imagens é indicada pela maior quantidade de vazios evidenciando a ausência de níquel nestes locais. Verifica-se também (Fig. 30 (b)) que as partículas de níquel apresentam um menor tamanho com formação de aglomerados. Esta diminuição dos tamanhos de partículas, provavelmente, está relacionada ao precursor utilizado, visto que, na nova rota a seca (*in situ*) foi utilizado óxido de níquel em pó e neste caso o reagente de partida foi um sal de níquel em solução o qual favoreceu a diminuição das partículas.

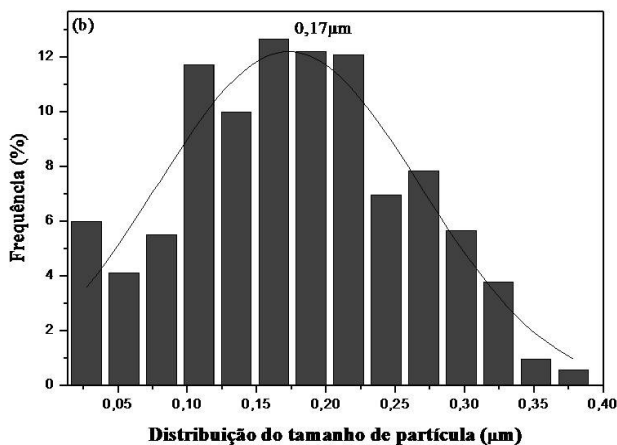
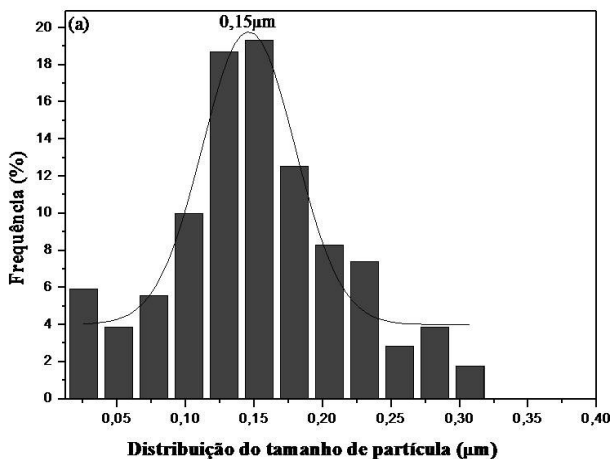


**Figura 30:** Micrografias (MEV) dos filtros catalíticos obtidos pela rota úmida (3,98% Ni) com  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,5M).

#### 5.4.4. Distribuição do tamanho médio de partículas

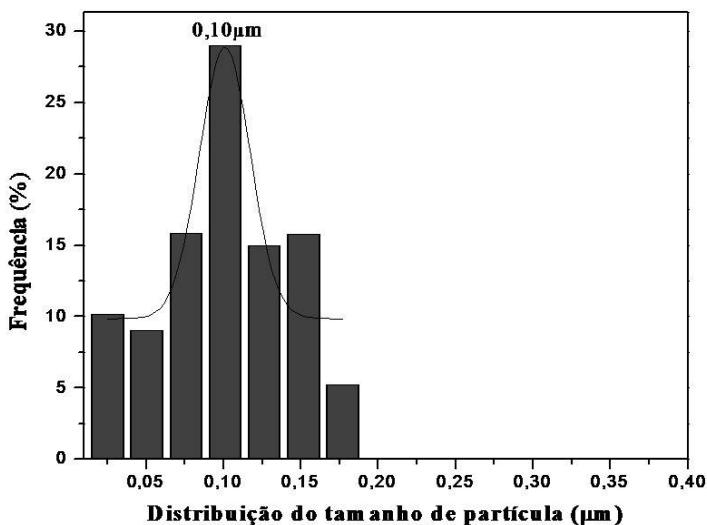
A distribuição do tamanho de partículas obtido por análise de imagens, IMAGO®, do níquel sobre as fibras naturais de sílica amorfa para a nova rota seca (*in situ*) estão mostradas na Figura 31 (a) (3,67% Ni) e 31 (b) (6,79% Ni). Pode-se observar (Fig.31 (a) e (b)) que as partículas de níquel geradas por esta rota estão distribuídas dentro de um intervalo de tamanhos relativamente grandes. A faixa de tamanho do níquel para os filtros catalíticos varia de 0,03 a 0,38  $\mu\text{m}$  com tamanhos médios de 0,15  $\mu\text{m}$  para o filtro com 3,67% Ni (Fig. 31 (a)) e 0,17  $\mu\text{m}$  para o filtro com 6,79% Ni (Fig 31 (b)). A faixa de tamanhos das partículas e o tamanho médio foram similares para a nova rota seca (*in situ*). Este comportamento ou resultado, provavelmente, está relacionado ao uso do mesmo precursor (óxido de níquel, NiO) e conseqüentemente a mesma rota de processamento. O filtro com 6,79% Ni apresentou uma faixa de tamanhos um pouco maior devido à aglomeração relacionada à maior quantidade de óxido de níquel utilizada.

Analisando os tamanhos das partículas de níquel na nova rota seca (*in situ*), pôde-se notar um aumento no tamanho das partículas em relação ao precursor NiO comercial utilizado (65 nm) (Figura 16). Provavelmente, este aumento está relacionado com a aglomeração das partículas durante o processamento e tratamento térmico.



**Figura 31:** Distribuição do tamanho médio de partículas de níquel sobre as fibras de sílica amorfa para os filtros catalíticos obtidos pela nova rota seca (*in situ*): (a) 3,67% Ni e (b) 6,79% Ni.

A Figura 32 mostra a distribuição do tamanho de partículas do filtro catalítico obtido pela rota úmida. Pode-se observar que na rota úmida a maioria das partículas de níquel são significativamente menores do que na nova rota seca, com tamanho médio de aproximadamente 0,10  $\mu\text{m}$ , em bom acordo com as observações microscópicas (MEV), conforme mostrado nas Figuras 30 (b) e 32. Além disso, as partículas geradas pela rota úmida apresentaram uma distribuição mais estreita do tamanho de partículas.

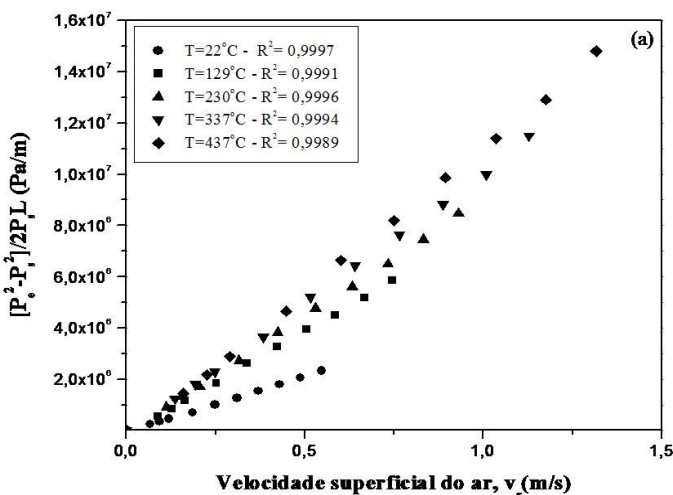


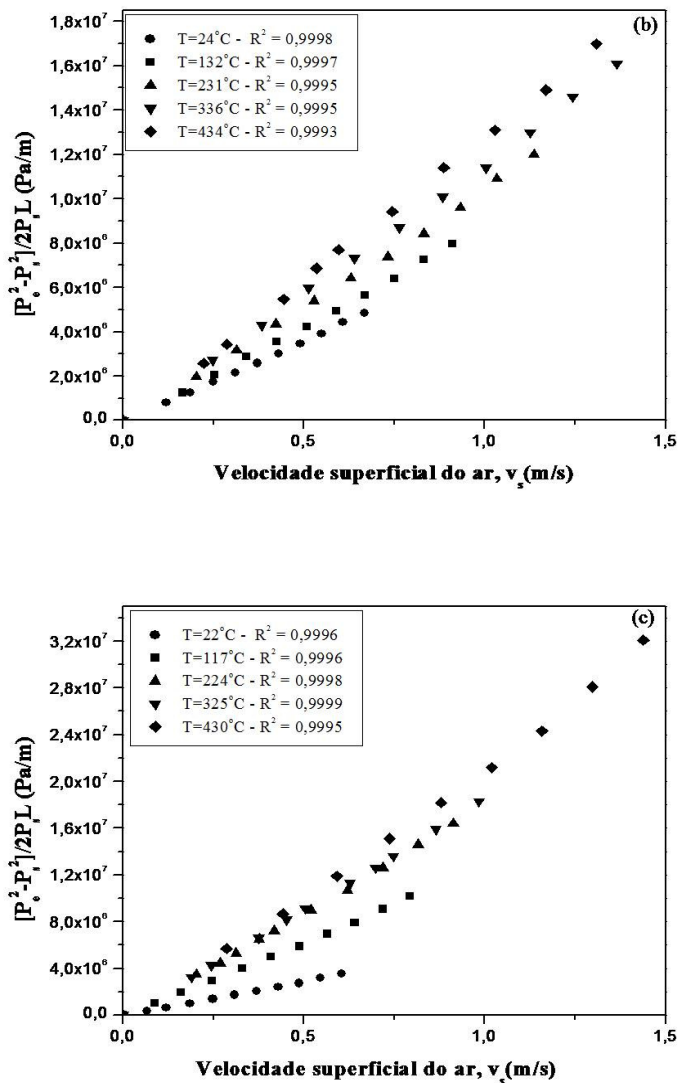
**Figura 32:** Distribuição do tamanho médio de partículas de níquel sobre as fibras de sílica amorfa para o filtro catalítico obtido pela rota úmida (3,98% Ni).

#### 5.4.5. Permeabilidade a alta temperatura

A Figura 33 (a-c) mostra as curvas típicas de queda de pressão em função da velocidade superficial do ar em várias temperaturas para os filtros catalíticos obtidos pela nova rota seca (*in situ*) com 3,67% Ni (Fig.33 (a)) e 6,79% Ni (Fig. 33 (b)) e rota úmida (3,98% Ni) (Fig.33 (c)). A queda de pressão aumenta, seguindo uma tendência parabólica

em todos os casos, o qual confirma um melhor ajuste da equação de Forchheimer para os dados experimentais em vez da relação linear indicada pela lei de Darcy (INNOCENTINI et al, 1999). O aumento da temperatura do ar aumentou a queda de pressão nos filtros. Este comportamento está relacionado com alterações do fluido e as propriedades do meio. A densidade e a viscosidade da fase gasosa são afetadas de forma oposta pela temperatura como pode ser visto e constatado pela análise das equações (5) e (6). O fato da queda de pressão aumentar com a temperatura implica em uma maior influência das mudanças na viscosidade do ar (representada pelo termo linear da equação 1) do que na densidade do ar (representada pelo termo inercial ou quadrático equação 1). Outra possibilidade deste aumento na queda de pressão pode ser a aglomeração das partículas com a temperatura dificultando assim a passagem do ar. O comportamento da queda de pressão em relação à temperatura dos filtros catalíticos, neste trabalho, difere do comportamento encontrado na literatura para filtros de aerossóis obtidos a partir de incorporação de espumas aquosas em uma suspensão de alumina (INNOCENTINI et al, 2009a), filtros de aerossóis de dupla camada (FREITAS et al, 2006) e filtros cerâmicos fibrosos sílico-aluminosos (MÜLLER et al, 2009), onde ocorre uma diminuição da queda de pressão com o aumento da temperatura.

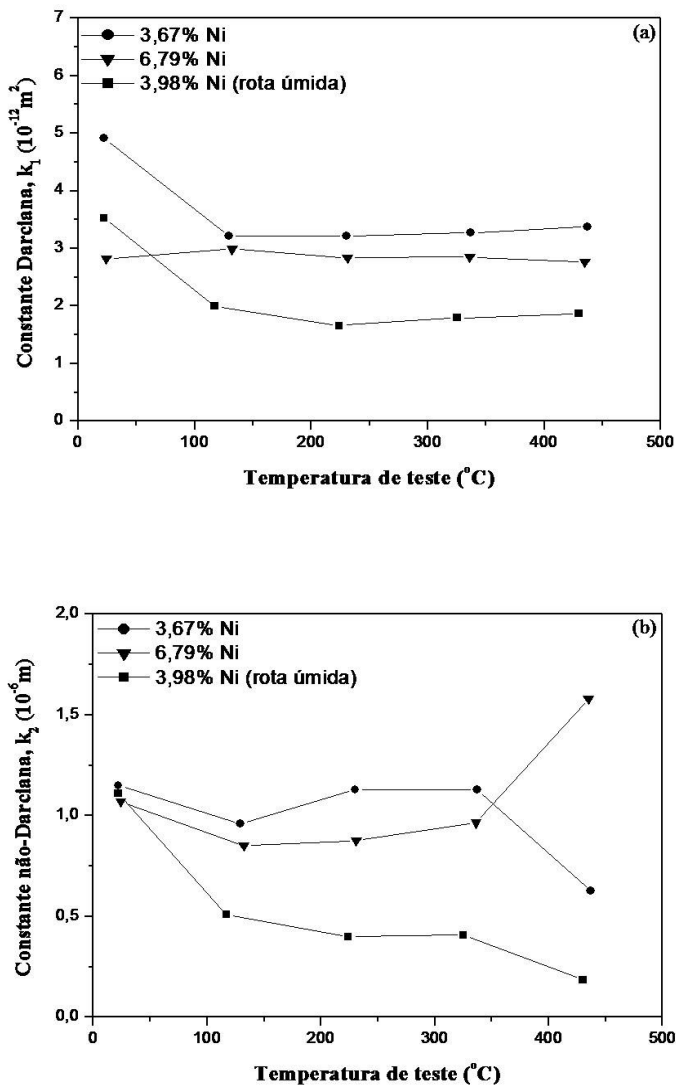




**Figura 33:** Curvas de queda de pressão em função da velocidade do ar em várias temperaturas de ensaio: nova rota seca (*in situ*) (a) 3,67% Ni; (b) 6,79% Ni e (c) rota úmida (3,98% Ni).

A Figura 34 (a e b) mostra a influência da temperatura do ar nas constantes de permeabilidade darciana e não-darciana,  $k_1$  e  $k_2$ , para os filtros catalíticos obtidos pelas diferentes rotas. As constantes de permeabilidade  $k_1$  e  $k_2$  foram obtidas através do ajuste dos dados experimentais mostrados na Figura 34 (a e b), usando a equação de Forchheimer (1). Os testes de permeabilidade em temperaturas elevadas revelaram uma complexa interação entre a estrutura fibrosa e o regime de fluxo de gás. Isto pode ser visto na Figura 34 (a) em que a permeabilidade darciana ( $k_1$ ) tende a ser constante com a temperatura, após uma queda inicial a partir de 100°C. A constante não-darciana ( $k_2$ ), (Fig.34 (b)) exibe um ligeira tendência a diminuir, após a temperatura de 330°C. Esta diminuição na constante  $k_2$  pode estar relacionada com o aumento do tamanho das partículas de níquel causado pela oxidação do níquel em alta temperatura, o que torna o meio mais tortuoso dificultando a passagem do gás. O filtro catalítico com 6,79% de Ni obtido pela nova rota seca (*in situ*) apresentou um comportamento diferente a partir da temperatura de 330°C. Este comportamento pode estar relacionado a erros de medida ou a uma expansão térmica que resulta em um aumento do fluxo de gás ou de ar e consequentemente aumentando a constante  $k_2$ . Alguns resultados encontrados na literatura (MÜLLER et al, 2009; FREITAS et al, 2006; INNOCENTINI et al, 2009b), sugerem uma expansão térmica devido ao aumento da temperatura que levaria a um aumento do fluxo de gás e, com isso, a um aumento na permeabilidade e constantes  $k_1$  e  $k_2$ . Porém, os resultados obtidos neste trabalho revelaram um comportamento oposto, similar ao que ocorre em concretos refratários (INNOCENTINI et al, 2001).

As constantes de permeabilidade não variam com o tipo de fluido ou com as condições de escoamento, são dependentes das características estruturais e, consequentemente, modificações em seus valores podem ser observadas pelas mudanças nos tamanhos dos poros, porosidade e morfologia dos poros causados pelo aumento da temperatura (INNOCENTINI et al, 2009a; INNOCENTINI et al, 2009b). Apesar de um comportamento oposto, pode-se verificar (Figura 25), de acordo com a literatura (INNOCENTINI et al, 2005 em SHEFFLER & COLOMBO), que os filtros catalíticos estudados neste trabalho encontram-se na faixa típica de filtros catalíticos para exaustão de gases poluentes.

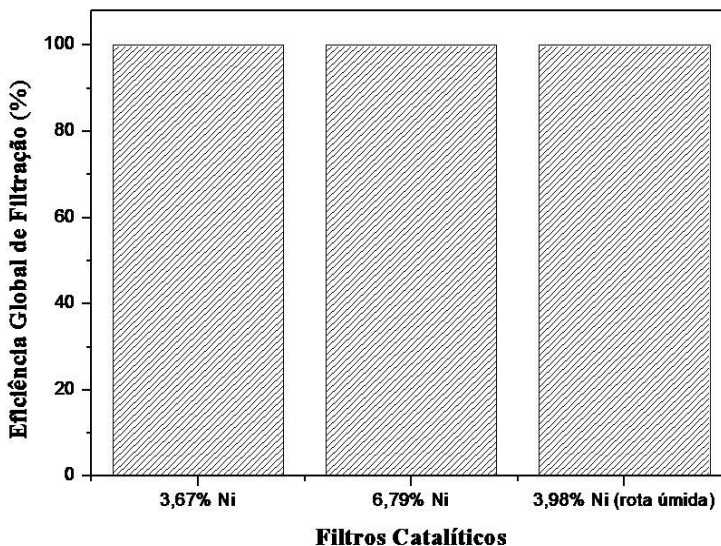


**Figura 34:** Constantes de permeabilidade em função da temperatura do ar para os filtros catalíticos nas diferentes rotas: (a) darciana ( $k_1$ ); (b) não-darciana ( $k_2$ ).



#### 5.4.6. Eficiência global de filtração

A Figura 35 mostra a eficiência global de filtração para os filtros catalíticos obtidos pela nova rota seca (*in situ*) e rota úmida. Pode-se observar na Figura 35 que todos os filtros apresentaram eficiência global acima de 99,9% na filtração de partículas com diâmetros de aproximadamente 20  $\mu\text{m}$ . Pode-se observar, a partir da análise das Figuras 26 e 35 que as partículas de níquel (catalisador) não influenciaram na eficiência de filtração das partículas de rocha fosfática. Não foi possível realizar testes com material particulado proveniente da combustão incompleta do diesel.



**Figura 35:** Eficiência global de filtração para os filtros catalíticos obtidos pela nova rota seca (*in situ*) e rota úmida.

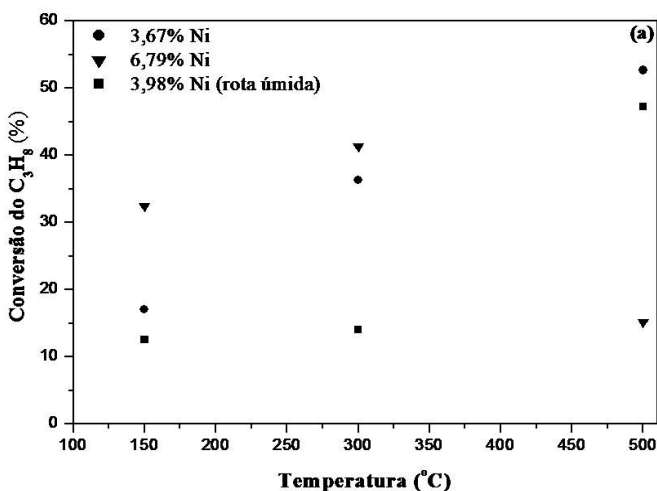
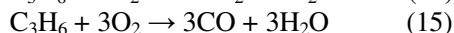
#### 5.4.7. Eficiência catalítica

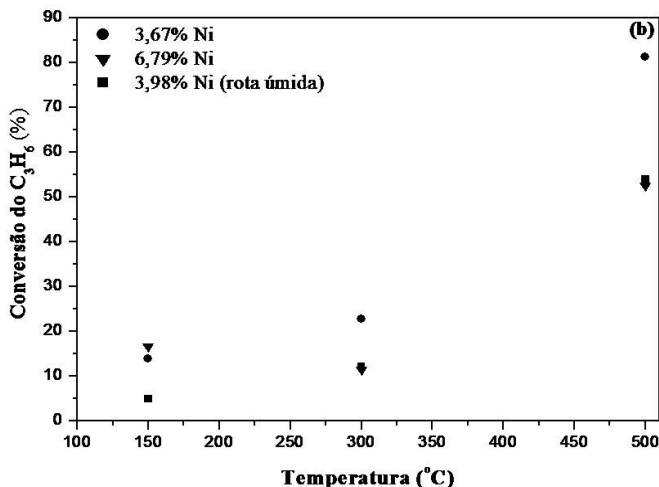
A Figura 36 (a e b) mostra dados referentes à conversão do propano ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ) e propileno ( $\text{C}_3\text{H}_6$ ) em função da temperatura para os

filtros catalíticos obtidos pela nova rota seca (*in situ*) (3,67 e 6,79% Ni) e rota úmida (3,98% Ni). As reações de conversão para o propano ( $C_3H_8$ ) (Fig.36 (a)) apresentam comportamentos similares para a nova rota seca (3,67% Ni) e rota úmida (3,98% Ni), provavelmente por apresentarem quantidades de catalisador depositado sobre as fibras muito parecidas. A reação iniciou com uma conversão de 17% (seca) e 12% (úmida) a 150°C, aumentando para 36% (seca) e 14% (úmida) em 300°C e 53% (seca) e 47% (úmida) em 500°C. Para o filtro catalítico com 6,79% de Ni o comportamento foi um pouco diferente para a conversão do propano (Figura 36 (a)). A curva iniciou com um perfil similar aos filtros catalíticos já discutidos anteriormente, com início da conversão em 32% a 150°C, aumentando para 41% em 300°C, porém diminuindo de 15% na temperatura de 500°C. Uma possível explicação para esta diminuição pode estar relacionada com a aglomeração das partículas em temperaturas maiores, visto que, foi utilizada uma maior quantidade de NiO na preparação deste filtro catalítico. A aglomeração pode ter bloqueado os sítios ativos (átomos ou grupos de átomos) disponíveis para fazer a ligação com os gases.

As reações de conversão do propileno ( $C_3H_6$ ) (Fig. 36 (b)) para a nova rota seca (*in situ*) com 3,67% de Ni e rota úmida (3,98% Ni), iniciaram a 150°C com uma baixa conversão de 14% (seca) e 5% (úmida) e aumentaram lentamente até 23% (seca) e 12% (úmida) na temperatura de 300°C, atingindo uma conversão de 81% (seca) e 54% (úmida) em 500°C. Para o filtro catalítico com 6,79% de Ni ocorreu um desvio a 300°C onde ocorreu uma redução de 17% (150°C) para 12% (300°C), atingindo 53% em 500°C. Pode-se observar que a conversão do propano foi menor do que a do propileno nas duas rotas estudadas, mostrando assim que o níquel é mais eficiente na conversão do hidrocarboneto propileno ( $C_3H_6$ ). Analisando os filtros catalíticos com conteúdos próximos de níquel obtidos pela nova rota seca (*in situ*) (3,67% de Ni) e rota úmida (3,98% Ni), pôde-se observar na rota seca (3,67% Ni) uma maior conversão dos gases propano e propileno. A catálise não depende somente da área de superfície total do catalisador disperso sobre o suporte, mas também da dispersão e homogeneidade das partículas do catalisador sobre a superfície do suporte onde ocorrerá a reação com o gás. Além disso, os sítios ativos devem estar disponíveis para que ocorra interação e reação entre o catalisador e os gases poluentes. Neste trabalho observou-se que a dispersão das partículas e a homogeneidade tiveram maior influência sobre a reação catalítica do que a área superficial. O filtro catalítico obtido pela nova rota seca (*in situ*) (3,67% Ni) apresentou uma menor área superficial, porém uma

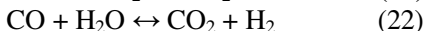
maior dispersão e homogeneidade das partículas de níquel em relação ao filtro catalítico obtido pela rota úmida, conforme valores mostrados na Tabela 6, proporcionando a este filtro catalítico uma maior eficiência de conversão para os gases poluentes (propano e propileno). As possíveis reações para o propano e propileno estão listadas nas equações de 13 a 20 (BOTAS et al, 2001; TWIGG, 2007).





**Figura 36:** Eficiência de conversão dos filtros catalíticos obtidos pela nova rota seca (*in situ*) e rota úmida: a) propano; b) propileno.

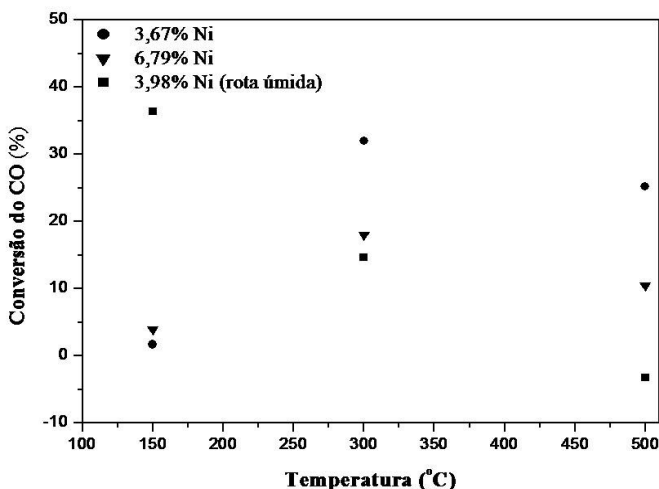
A Figura 37 mostra a conversão do CO em função da temperatura para os filtros catalíticos processados pela nova rota seca (*in situ*) (3,67% e 6,79% de Ni) e pela rota úmida (3,98% Ni). Para a nova rota seca a maior conversão do CO, ou seja, a diminuição da emissão deste gás (provavelmente oxidação para CO<sub>2</sub>) foi em 300°C com 32% de conversão para o filtro catalítico com 3,67% de Ni e 18% de conversão para o filtro catalítico com 6,79% de Ni. Para a rota úmida (3,98% Ni) a maior conversão foi em 150°C (36%). Na temperatura de 500°C ocorreu um pequeno aumento nas emissões de CO o qual pode ter sido formado a partir do C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> e C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>. As possíveis reações são representadas pelas equações 21 e 22 (BOTAS, et al, 2001).



As reações catalíticas mostradas nas equações de 13 a 22 são as mais importantes que ocorrem em sistemas de exaustão de gases, a oxidação do monóxido de carbono e hidrocarbonetos para formar dióxido de carbono e água. Existem outras reações que ocorrem nos

sistemas de exaustão que não foram estudadas neste trabalho, por exemplo, a redução de óxidos de nitrogênio. Os produtos desejados como dióxido de carbono, água, entre outros produtos (nitrogênio) são termodinamicamente favorecidos nas temperaturas típicas de exaustão 770K (497°C) (RANGEL & CARVALHO, 2003).

A partir das análises realizadas (MEV, DRX, eficiência catalítica) pode-se observar que a rota de deposição do catalisador níquel desenvolvida neste trabalho rota seca (*in situ*) apresentou resultados promissores na preparação de suporte/filtro com catalisador. Os filtros catalíticos obtidos pela rota seca foram mais eficientes na redução do NiO para níquel metálico. Além disso, os filtros obtidos apresentaram uma melhor distribuição e homogeneidade das partículas de níquel sobre as fibras facilitando desta forma a reação entre o catalisador e os gases. A eficiência catalítica foi melhor para o filtro obtido pela rota seca com 3,67% Ni mostrando boas perspectivas para o uso deste filtro em processos de combustão na conversão de hidrocarbonetos. O catalisador escolhido (níquel) foi mais eficiente na conversão do propileno que está presente em vários processos de combustão, dentre eles o processo de combustão do diesel.



**Figura 37:** Eficiência de conversão do monóxido de carbono (CO) para os filtros catalíticos obtidos pela nova rota seca (*in situ*) e rota úmida.



## 6. CONCLUSÕES

- As fibras naturais de sílica amorfa (FNSA) apresentaram propriedades importantes para serem utilizadas na preparação dos suportes/filtros fibrosos cerâmicos com teor relativamente elevado de sílica (cerca de 95%) e baixo coeficiente de expansão térmica linear  $2,56 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ .
- Os suportes/filtros fibrosos cerâmicos obtidos a partir das fibras naturais de sílica amorfa pelo processo de compactação uniaxial mostraram boas propriedades tais como porosidades (62-65%), resistência mecânica (1,94-2,41 MPa), permeabilidade ( $k_1 = 4,18$  a  $5,15 \times 10^{-12} \text{ m}^2$  e  $k_2 = 3,19$  a  $4,70 \times 10^{-7} \text{ m}$ ) e eficiência de filtração de 99,9%, para serem utilizados como filtros fibrosos cerâmicos para aplicações em temperaturas elevadas.
- A nova rota de deposição do catalisador níquel (Ni) por via seca (3,67 e 6,79% de Ni) sobre as fibras naturais de sílica amorfa mostrou-se mais simples e eficiente na redução do óxido de níquel (NiO) para níquel metálico na temperatura de (500°C) do que a rota úmida. Na rota úmida (3,98% Ni), não ocorreu a redução completa do Ni ( $\text{NO}_3$ )<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, ficando presentes as fases de quartzo e cristobalita devido à presença de atmosfera de vapor de água, o qual causa um decréscimo na temperatura de vitrificação.
- O tamanho médio de partículas de Ni foi maior para a nova rota seca (*in situ*), 0,15 µm (3,67% de Ni) e 0,17 µm (6,79% de Ni), do que para a rota úmida que foi de 0,10 µm. A diminuição está relacionada com o processo de deposição, pois na via seca a deposição do NiO foi realizada a seco, já na rota úmida a deposição foi realizada em uma solução de sal de nitrato de níquel, facilitando assim a diminuição do tamanho das partículas.
- Os filtros catalíticos obtidos pela nova rota seca (*in situ*) e pela rota úmida apresentaram permeabilidades dentro da faixa típica de filtros catalíticos para exaustão de gases poluentes.
- Os filtros catalíticos apresentaram alta eficiência de filtração de partículas (99,9%), mostrando-se como alternativa promissora para limpeza de gases.
- Os filtros catalíticos obtidos pela nova rota seca (*in situ*) apresentaram melhor dispersão e homogeneidade das partículas

do catalisador Ni sobre a superfície das fibras, 0,37, (3,67% de Ni) e 0,25 (6,79% de Ni), em relação à rota úmida (3,98% Ni) que mostrou maior aglomeração de partículas, e consequentemente uma menor dispersão e heterogeneidade.

- Os filtros catalíticos obtidos pela nova rota seca (*in situ*) com níquel metálico como catalisador mostraram-se promissores para serem usados em processos de filtração de partículas com diâmetros médios de aproximadamente 20 $\mu$ m, visto que, não foram estudadas partículas menores (fuligem). Além disso, pode ser usado na purificação de gases que geram hidrocarbonetos como nos processos de combustão, pois o níquel depositado sobre as fibras de forma homogênea nesta rota promoveu uma eficiente conversão do propano e propileno, sendo mais eficiente na conversão do propileno.
- O filtro catalítico obtido pela nova rota seca (*in situ*) (3,67% Ni) apresentou a maior eficiência de conversão para os gases propano, propileno e CO, pois apresentou melhor dispersão e homogeneidade das partículas de Ni sobre a superfície das fibras em relação a rota úmida que apresentou a maior área superficial. A conversão máxima dos gases foi de aproximadamente 81% para o propileno, 53% para o propano na temperatura de 500°C e 32% (redução de CO) a 300°C.
- Em relação à nova rota seca (*in situ*) de deposição do catalisador (Ni) desenvolvida neste trabalho, conclui-se que é uma rota simples em relação à obtenção do catalisador metálico depositado sobre a superfície das fibras. É uma rota econômica, pois algumas etapas são eliminadas em relação à rota úmida. Além disso, apresentou resultados bastante promissores na conversão dos hidrocarbonetos estudados, principalmente, o propileno.
- Finalmente, pode-se afirmar que as fibras naturais de sílica amorfa, FNSA são potenciais candidatas para a produção de filtros fibrosos catalíticos com propriedades adequadas já que são compatíveis com alguns catalisadores, no caso o Ni.



## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para novos estudos sugere-se:

- Estudar outras formas de deposição do catalisador.
- Testar outras misturas de gases, por exemplo, com adição de  $\text{NH}_3$ .
- Aprimorar a bancada laboratorial com o objetivo de melhorar o controle de temperatura, sistema de coleta dos gases, condicionamento dos gases, análises.
- Caracterizar os filtros catalíticos por quimissorção.
- Desenvolver outra geometria para os filtros.
- Testar o filtro em outras aplicações.



## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARMOR, J.N. **Catalytic removal of nitrogen oxides: where are the opportunities.** Catalysis Today, v.26, p. 99-105,1995.

ANEGGI, E., DE LEITENBURG, C., DOLCETTI, G., TROVARELLI, A. **Diesel soot combustion activity of ceria promoted with alkali metals.** Catalysis Today, v. 136, p. 3-10, 2008.

BOSKOVIC, L., AGRANOVSKI, I.E., ALTMAN, I.S., BRADDOCK, R.D. **Filter efficiency as a function of nanoparticle velocity and shape.** Aerosol Science, v. 39, p. 635- 644, 2008.

BOTAS, J.A., GUITIÉRREZ-ORTIZ, M. A., GONZÁLEZ-MARCOS M. P.GONZÁLEZ-MARCOS, J.A., GONZÁLEZ-VELASCO, J. R. **Kinetic considerations of three-way catalysis in automobile exhaust converters.** Applied Catalysis B: Environmental, v. 32, p. 243-256, 2001.

BURTSCHER, H. **Physical characterization of particulate emissions from diesel engines: a review.** Aerosol Science, v.36, p. 896-932, 2005.

BRAUN, S., APPEL, L.G., SCHMAL, M. **A poluição gerada por máquinas de combustão interna movidas a diesel- A questão dos particulados. Estratégias atuais para a redução e controle das emissões e tendências futuras.** Química. Nova, v. 27, n. 3, p. 472-482, 2003.

CARDOSO, D. **Introdução à catálise heterogênea.** Editora da Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 1987.226p.

CIAMBELLI, P., SANNINO, D., PALMA, V., RUSSO, P. **Experimental methods for activity measurements in environmental catalysis.** Catalysis Today, v.77, p. 347-358, 2003.

CIOLA, R. **Fundamentos de catálise.** Editora da Universidade de São Paulo. São Paulo, 1981. 337p.

CHEN, Y-S & HSIAU, S-S. **Influence of filtration superficial velocity on cake compression and cake formation.** Chemical Engineering and Processing, v. 48, n. 5, p.988-996, 2009.

CONAMA, “**Conselho Nacional do Meio Ambiente.**” Resolução n° 403/2008. Ministério do Meio Ambiente, Brasília – Brasil 2008.

CONAMA, “**Conselho Nacional do Meio Ambiente.**” Resolução n° 415/2009. Ministério do Meio Ambiente, Brasília – Brasil 2009.

CONLEY, D.J. **An interlaboratory comparison for the measurement of biogenic silica in sediments.** Marine Chemistry, v. 63, p. 39-48, 1998.

CÓNSUL, J.M.D., THIELE, D., VESES, R.C., BAIBICH, I.M, DALLAGO, R.M. **Decomposição catalítica de óxidos de nitrogênio.** Química Nova, v. 27, n. 3, p.432-440, 2004.

DE OLIVEIRA, A.M., PERGHER, S.B.C., MORO, C.C., BAIBICH, I.M. **Decomposição do NO sobre Cu suportado em zeólitas.** Química Nova, v. 27, n. 2, p. 226-230, 2004.

DE OLIVEIRA, N.A. **Síntese e caracterização de catalisadores de níquel suportados em sílica mesoporosa altamente ordenada para hidrogenação de óleos vegetais.** 2008. 108f. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo. 2008.

DERAZ, N.M. SELIM, M.M., RAMADAN, M. **Processing and properties of nanocrystalline Ni and NiO catalysts.** Materials Chemistry and Physics, v. 113, p. 269-275, 2009.

DESPORTES, S., STEINMETZ, D., HÉMATI, M., PHILIPPOT, K., CHAUDRET, B. **Production of supported asymmetric catalysts in a fluidised bed.** Powder Technology, v. 157, p. 12-19, 2005

DEUSCHLE, T., JANOSKE, U., PIESCHE, M. **A CFD-model describing filtration, regeneration and deposit rearrangement effects in gas filter systems.** Chemical Engineering Journal, v. 135, n. 1-2, p. 49-55, 2008.

DUTRA, R. P. S. & PONTES, L. R. A. **Obtenção e análise de cerâmicas porosas com a incorporação de produtos orgânicos ao corpo cerâmico.** Cerâmica, v. 48, n. 308, p. 223-230, 2002.

DUNNETT, S.J. & CLEMENT, C.F. **A numerical study of the effects of loading from diffusive deposition on the efficiency of fibrous filters.** Aerosol Science, v. 37, p. 1116-139, 2006.

ENGELLEN, K., ZHANG, Y., DRAELANTS, D.J., BARON, G. **A novel catalytic filter for tar removal from biomass gasification gas: Improvement of the catalytic activity in presence of H<sub>2</sub>S.** Chemical Engineering Science, v. 58, p.665-670, 2003.

ESPER, J.U.M.M., **Caracterização de esponjilito da região de João Pinheiro, MG.** 2000.127f. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, Minas gerais. 2000.

FIGUEIREDO, J.L. & RIBEIRO, F.R. **Catálise heterogênea.** 2<sup>a</sup> Ed. Fundação Calouste Gulbenkian. Lisboa, 2007. 548p.

FINO, D., RUSSO, N., SARRACO, G., SPECCHIA, V. **A multifunctional filter for the simultaneous removal of fly-ash and NO<sub>x</sub> from incinerator flue gases.** Chemical Engineering Science, v.59, p. 5329-5336, 2004.

FINO, D. **Diesel emission control: Catalytic filters for particulate removal.** Science and Technology of Advanced Materials, v. 8, p. 93-100, 2007.

FREITAS, N.L., GONÇALVES, J.A.S., INNOCENTINI, M.D.M., COURY, J.R. **Development of a double-layered ceramic filter for aerosol filtration at high-temperatures: The filter collection efficiency.** Journal of Hazardous Materials B1, v. 36, p. 747-56, 2006.

FOGLER, H.S. **Elements of chemical reaction engineering.** 3<sup>a</sup> Ed. Prentice- Hall. New Jersey, 1999. 970p.

GATES, B. C. **Catalytic Chemistry.** John Wiley & Sons. New York, 1992. 480p.

GIBSON, L.J., ASHBY, M.F. **Cellular solids: structure and properties**. 2<sup>a</sup> Ed. Cambridge University Press. United Kingdom, 1997.510p.

GROSS, M.S., ULLA, M.A., QUERINI, C.A. **Catalytic oxidation of diesel soot: New characterization and kinetic evidence related to the reaction mechanism on K/CeO<sub>2</sub> catalyst**. Applied Catalysis A: General, v. 360, p. 81-88, 2009.

HEIDENREICH, S., NACKEN, M., HACKEL, M., SCHAUB, G. **Catalytic filter elements for combined particle separation and nitrogen oxides removal from gas streams**. Powder Technology, v.180, n.1-2, p. 86-90, 2008.

HERBST, K., MOGENSEN, G., HUBER, F., OSTBERG, M., SKJOTH-RASMUSSEN, M.S. **Challenges in applied oxidation catalysis**. Catalysis Today, v.157, n 1-4, p. 297-302, 2010.

HONG, C., ZHANG, X., HAN, J., DU, J., HAN, W. **Ultra-high-porosity zirconia ceramics fabricated by novel room- Temperature freeze-casting**. Scripta Materialia, v. 6, p. 563-566, 2009.

ICDD (International Center for Diffraction Data) e JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standards).1981. Pennsylvania, USA.

INNOCENTINI, M.D.M. **Filtração de gases a altas temperaturas**. 1997. 266f. Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, São Paulo.1997.

INNOCENTINI, M.D.M., PARDO, A.R.F., PANDOLFELLI, V.C. **Modified Pressure-Decay Technique for Evaluating the Permeability of Highly Dense Refractories**. Journal. American Ceramamic Society, v.83, n. 1, p. 220-22, 1999.

INNOCENTINI, M.D.M. & PANDOLFELLI, V.C. **Considerações sobre a estimativa da permeabilidade em concretos refratários através das equações de Darcy e de Forchheimer**. Cerâmica, v. 45, n. 292-293, p.61-67, 1999.

INNOCENTINI, M.D.M., SILVA, M.G., MENEGAZZO, B.A., PANDOLFELLI, V.C. **Permeability of refractory castables at high-**

**temperatures.** Journal American Ceramic Society, v. 84 p. 645-647, 2001.

INNOCENTINI, M.D.M., RODRIGUES, V.P., ROMANO, R.C.O., PILEGGI, R.G., SILVA, G.M.C., COURY, J.R. **Permeability optimization and performance evaluation of hot aerosol filters made using foam incorporated alumina suspension.** Journal of Hazardous Materials, v. 162, p. 212-221, 2009a.

INNOCENTINI, M.D.M., ROMANO, R.C.O., SCHREURS, H., RODRIGUES, V. P., COURY, J.R., PILEGGI, R.G. **Otimização da permeabilidade de filtros de aerossóis para altas temperaturas preparados a partir da técnica de adição de espuma aquosa em suspensão cerâmica.** Cerâmica, v. 55, p. 67-77, 2009b.

INNOCENTINI, M.D.M., FALEIROS, R.K., PISANI Jr R., THIJS, I., LUYTEN, J., MULLENS, S. **Permeability of porous gelcast scaffolds for bone tissue engineering.** Journal of Porous Materials. v.17, n. 5, p.615-627,2010.

ISOB, T., KAMESHIMA, Y., NAKAJIMA, A., OKADA, K., HOTTA, Y. **Gas permeability and mechanical properties of porous alumina ceramics with unidirectionally aligned pores.** Journal of the European Ceramic Society, v. 27, p. 53-59, 2007.

IVAN, C.B. **Effect of water vapor on the sintering of glass powder compacts.** Journal of the American Ceramic Society, v.5, p.11-13, 1969.

IVANOVA, S., PETIT, C., PITCHON, V. **Application of alumina supported gold-based catalysts in total oxidation of CO and light hydrocarbons mixture.** Catalysis Today, v.113, p. 182-186, 2006.

IVANOVA, A.S., LITVAK, G.S., MOKRINSKII, V.V., PLYASOVA, L.M., ZAIKOVSKII, V.I., KAICHEV, V.V., NOSKOV, A.S. **The influence of the active component and support nature, gas mixture composition on physicochemical and catalytic properties of catalysts for soot oxidation.** Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v.310, p. 101-112, 2009.

JACKSON, G.W. & JAMES, D. **The permeability of fibrous porous media.** The Canadian Journal of Chemical Engineering, v. 64, p. 364-37, 1986.

JAGANATHAN, S., TAFRESHI, H.V., POURDEYHIMI, B. **A realistic approach for modeling permeability of fibrous media: 3-D imaging coupled with CFD simulation.** Chemical Engineering Science, v. 63, p. 244-252, 2008a.

JAGANATHAN, S., TAFRESHI, H.V., POURDEYHIMI, B. **Short Communication: On the pressure drop prediction of filter media composed of fibers with bimodal diameter distributions.** Powder Technology, v. 181, p. 89-95, 2008b.

JANKOVIC, B., ADNADEVIC, B., MENTUS, S. **The kinetic analysis of non-isothermal nickel oxide reduction in hydrogen atmosphere using the invariant kinetic parameters method.** Thermochemic Acta, v. 456, p. 48-55, 2007.

JASIK, A., WOJCIESZAK, R., MONTEVERDI, S., ZIOLEK, M., BETTAHAR, M.M. **Study of nickel catalysts supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> or Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> oxides.** Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 242, p. 81-90, 2005.

JO, D., LEE, J.S., LEE, K.H. **Enantio-differentiating hydrogenation of methyl acetoacetate over tartaric acid-modified nickel catalysts: effects of preparation method of supported nickel on activity and selectivity of catalysts.** Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 222, p. 199-205, 2004.

KEANE, M.A. **Ceramics for catalysis.** Journal of Materials Science, v. 38, p. 461-4675, 2003.

KIM, Y., KIM, C., YI, J. **Synthesis of tailored porous alumina with a bimodal pore size distribution.** Materials Research Bulletin, v. 39, p. 2103-2112, 2004.

KIM, Y.A., CHOI, J.H., SCOTT, J., CHIANG, K., AMAL, R. **Preparation of high porous Pt-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/SiC filter for simultaneous removal of NO and particulates.** Powder Technology, v.180, p. 79-85, 2008.



LEOCÁDIO, I.C.L. **Combustão de materiais particulados de diesel com catalisadores contendo Mo.**2005.145f. Tese de doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.2005

LEUNG, W.W-F. & HUNG,C-H. **Investigation on pressure drop evolution of fibrous filter operating in aerodynamic slip regime under continuous loading of sub-micron aerosols.** Separation and Purification Technology. v. 63, p. 691-700, 2008.

LISBOA, E.F.A. **Uma abordagem multi-escala para o cálculo da permeabilidade longitudinal de meios porosos fibrosos randômicos.** 2000.132f. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2000.

LUCRÉDIO, A.F. **Aplicação de catalisadores de níquel e cobalto preparados via precursores do tipo hidrotalcita nas reações de reforma a vapor, oxidação parcial e reforma oxidativa do metano.** 2007. 129f. Tese de doutorado, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo. 2007.

MATHUR, A. & CHAVAN, S. **Exhaust filtration: Fibre based solutions in diesel exhaust filtration.** Filtration & Separation, v. 45, n. 5, p. 32-35, 2008.

MEILLE, V. **Review on methods to deposit catalysts on structured surfaces.** Applied Catalysis A: General, v. 315, p. 1-17, 2006.

MOLDAVSKY, L., FICHMAN, M., GUTFINGER, C. **Enhancing the performance of fibrous filters by means of acoustic waves.** Aerosol Science, v.37, p. 528-539, 2006.

MOLDRUP, P., OLESEN, T., KOMATSU, T., SCHJONNING, P., ROLSTON, D.E. **Tortuosity, diffusivity and permeability in the soil, liquid and gaseous phases.** Soil Science Society American Journal, v.65, p.613-623, 2001.

MONTANARO, L., JORAND, Y., FANTOZZI, G., NEGRO, A. **Ceramic foams by powder processing.** Journal of the European Ceramic Society, v. 18, p. 1339-1350, 1998.

MÜLLER, D. **Desenvolvimento de filtros cerâmicos fibrosos para gases a altas temperaturas.** 2008. 97f. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina. 2008.

MÜLLER, D., ACCHAR, W., SILVA, G.M.C., MOREIRA, E.A., COURY, J.R., INNOCENTINI, M.D.M., HOTZA, D., RAMBO, C. **Processamento e caracterização de filtros cerâmicos fibrosos.** *Cerâmica*, v. 55, p. 318-325, 2009.

NACKEN, M., HEIDENREICH, S., HACKEL, M., SCHAUB, G. **Catalytic activation of ceramic filter elements for combined particle separation, NO<sub>x</sub> removal and VOC total oxidation.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 70, p. 37-376, 2007.

PATKOWSKA, S.P. & RYCZKOWSKI, J. **Spectroscopic studies of alumina-supported nickel catalysts precursors Part I. Catalysts prepared from acidic solutions.** *Applied Surface Science*, v. 253, p. 5910-5913, 2007.

PERALTA, M.A., GROSS, M.S., SÁNCHEZ, B.S., QUERINI, C.A. **Catalytic combustion of diesel soot: Experimental design for laboratory testing.** *Chemical Engineering Journal*, v. 152, n.1, p.234-241, 2009.

PIPILIKAKI, P., BEAZI-KATSIOTI, M. **The assessment of porosity and pore size distribution of limestone Portland cement pastes.** *Construction and Building Materials*. v. 23, p. 1966-1970, 2009.

PIRKANNIEMI, K. & SILLANPÄÄ, M. **Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: a review.** *Chemosphere*, v 48, p. 1047-1060, 2002.

PODGÓRSKI, A., BALAZY, A., GRADON, L. **Application of nanofibers to improve the filtration efficiency of the most penetrating aerosol particles in fibrous filters.** *Chemical Engineering Science*, v. 61, p.6804-6815, 2006.

POSTOLE, G., GERVASINI, A., CALDARARU, M., BONNETOT, B., AUROUX, A. **Is BN an appropriate support for metal oxide catalysts.** *Applied Catalysis A: General*, v. 325, p. 227-236, 2007.

PYZIK, A.J. & LI, C.G. **New design of a ceramic filter for diesel emission control applications.** International Journal of Applied Ceramic, v.2, n. 6, p.440-451, 2005.

RANGEL, M.C. & CARVALHO, M.F.A. **Impacto dos catalisadores automotivos no controle da qualidade do ar.** Química Nova, v.26, n.2, p. 265-277, 2003.

ROY, S., MARIMUTHU, A., HEGDE, M.S., MADRAS, G. **High rates of CO and hydrocarbon oxidation and NO reduction by CO over  $Ti_{0.99}Pd_{0.01}O_{1.99}$ .** Applied Catalysis B: Environmental, v. 73, p. 300-310, 2007.

RUSSEL, J.B. **Química Geral v. 2.** 2<sup>a</sup> Ed. Makron Books. São Paulo, 1994. 1268p.

SALEEM, M. & KRAMMER, G. **Effect of filtration velocity and dust concentration on cake formation and filter operation in a pilot scale jet pulsed bag filter.** Journal of Hazardous Materials, v. 144, p. 677-681, 2007.

SALVINI, V.R.; INNOCENTINI, M.D.M.; PANDOLFELLI, V.C. **Correlação entre permeabilidade e resistência mecânica de filtros cerâmicos no sistema  $Al_2O_3$ -SiC.** Cerâmica, v. 46, p. 97-103, 2000.

SALVINI, V. R., PUPIM, A. M., INNOCENTINI, M. D. M., PANDOLFELLI, V. C. **Otimização do processamento para a fabricação de filtros no sistema  $Al_2O_3$ -SiC.** Cerâmica, v. 47, n. 301, p.13-18, 2001.

SALVINI, V.R. INNOCENTINI, M.D.M., PANDOLFELLI, V.C. **Influência das condições de processamento cerâmico na resistência mecânica e na permeabilidade dos filtros de  $Al_2O_3$ -SiC.** Cerâmica, v. 48, n.307, p. 121-125, 2002.

SANTOS, H & COSTA, M. **Modelling transport phenomena and chemical reactions in automotive three-way catalytic converters.** Chemical Engineering Journal, v.148, p. 173-183, 2009.

SEPULVEDA, P. **Gelcasting foams for porous ceramics**. American Ceramic Society Bulletin, v. 76, n. 10, p. 61-65, 1997.

SEVILLE, J.P.K., CLIFT, R., WITHERS, C.J., KEIDEL W. **Rigid ceramic media for filtering hot gases**. Filtration and Separation, p.265-271, 1989.

SCHAUB, G., UNRUH, D., WANG, J., TUREK, T. **Kinetic analysis of selective catalytic NO<sub>x</sub> reduction (SCR) in a catalytic filter**. Chemical Engineering and Processing, v. 42, p. 365-371, 2003.

SCHEFFLER, M. & COLOMBO, P. **Cellular Ceramics: Structure, manufacturing, properties and applications**. 1<sup>a</sup> Ed. Wiley-VCH V. Weinheim, Germany, 2005.644p.

SHARMA,S., HEGDE, M.S., DAS, R.N., PANDEY, M. **Hydrocarbon oxidation and three-way catalytic activity on a single step directly coated cordierite monolith: High catalytic activity of Ce<sub>0.98</sub>Pd<sub>0.02</sub>O<sub>2-δ</sub>**. Applied Catalysis A: General, v. 337, p. 130-137, 2008.

SILVA, J.L.L. **O espongilito de Três Lagoas MS, registro e caracterização com ênfase em micropalenteologia**. 2004.121f.Tese de Doutorado, Universidade do Vale do Rio dos Sinos, São Leopoldo.2004.

SILVEIRA, C.B., ESCOBAR, J.A., QUINTERO, M.W., SOUSA, E., MORAES, E.G., OLIVEIRA, A.P.N., RAMBO, C.R., HOTZA, D. **Decomposição térmica de espumas de poliuretano para fabricação de vitrocerâmica celular de Li<sub>2</sub>O-ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (LZSA)**. Química Nova, v. 30, n. 5, p. 1104-1107, 2007.

SONG, C.B. & PARK, H.S. **Analytic solutions for filtration of polydisperse aerosols in fibrous filter**. Powder Technology, v. 170, p. 64-70, 2006.

SONG, C.B., PARK, H.S., LEE, K.W. **Experimental study of filter clogging with monodisperse PSL particles**. Powder Technology, v. 163, p. 152-159, 2006.

STEFFENS, J. **Desempenho de filtros fibrosos operando na remoção de partículas nanométricas de aerossóis**. 2007.206f. Tese de

Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, São Paulo.2007.

STEFFENS, J., COURY, J.R. **Collection efficiency of fiber filters operating on the removal of nano-sized aerosol particles: I— Homogeneous fibers.** Separation and Purification Technology. v.58, p.99-105, 2007a.

STEFFENS, J. & COURY, J.R. **Collection efficiency of fiber filters operating on the removal of nano-sized aerosol particles II. Heterogeneous fibers.** Separation and Purification Technology, v.58, p.106-112, 2007b.

STRNAD, Z. **Glass- Ceramic Materials-Glass Science and Technology v. 8.** Elsevier Science.New York, 1986.268p.

TAKAHASHI, M., MENCHAVEZ, R.L., FUJI, M., TAKEGAMI, H. **Opportunities of porous ceramics fabricated by gelcasting in mitigating environmental issues.** Journal of the European Ceramic Society. v. 29, p. 823-828, 2009.

TAMAYOL, A. & BAHRAMI, M. **Analytical determination of viscous permeability of fibrous porous media.** International Journal of Heat and Mass Transfer, v. 52, p. 2407-2414, 2009.

TIENI, E.F. **Filtração de gases: Estudo do fenômeno da limpeza por blocos.** 2005.155f. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos,São Paulo.2005.

TWIGG, M.V. **Progress and future challenges in controlling automotive exhaust gas emissions.** Applied Catalysis B: Environmental, v.70, p. 2-15, 2007.

UMICORE. **Catalisadores automotivos.**Disponível em <http://www.umicore.com.br> acesso 20/06/10.

VOGT, U.F., GYÖRFY, L., HERG, A., GRAULE, T., PLESCH, G. **Macroporous silicon carbide foams for porous burner applications and catalyst supports.** Journal of Physics and Chemistry of Solids, v.68, p.1234-1238, 2007.

**VOLKMER-RIBEIRO, C. & MOTTA, J.F.M. Esponjas formadoras de espongilitos em lagoas no triângulo mineiro e adjacências, com indicação de preservação de habitat.** Biociências, v.3, p.145-169, 1995.

**VOLKMER-RIBEIRO, C., MOTTA, J.F.M., CALLEGARO, V.L.M. Taxonomy and distribution of Brazilian Spongillites.** In: Y. Watanabe, N. Fusetani. *Sponge Sciences-Multidisciplinary Perspectives*, Ed. Springer Verlag, Tokyo, p.271-278, 1998.

**WINKLER, A., FERRI, D., AGUIRRE, M. The influence of chemical and thermal aging on the catalytic activity of a monolithic diesel oxidation catalyst.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v.93, p. 177-184, 2009.

**YANG, X., LUO, L., ZHONG, H. Preparation of LaSrCoO<sub>4</sub> mixed oxides and their catalytic properties in the oxidation of CO and C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>.** *Catalysis Communications*, v. 6, p.13-17, 2005.

**YAO, X., TAN, S., HUANG, Z., JIANG, D. Effect of recoating slurry viscosity on the properties of reticulated porous silicon carbide ceramics.** *Ceramics international*, v. 32, p. 137-142, 2006.