

UMA ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA DOS CATALISADORES AUTOMOTIVOS: ESTUDO INTRODUTÓRIO DAS PROPRIEDADES E EFICIÊNCIA CATALÍTICA

Thiago Boldt¹, Adriano Willian da Silva², Cleverson de Souza Leal³

¹ Instituto Federal do Paraná/Campus Curitiba/thiago.boldt@hotmail.com

² Instituto Federal do Paraná/Campus Curitiba/adriano.silva@ifpr.edu.br

³ Instituto Federal do Paraná/Campus Curitiba/cleverson.leal@ifpr.edu.br

Resumo: Os combustíveis fósseis como a gasolina, o óleo diesel, o metano, dentre outros, liberam energia térmica a partir de uma reação química de combustão, cujos principais produtos são o dióxido de carbono e a água. Porém como, em geral, as combustões são incompletas, há a emissão de hidrocarbonetos que não reagem e de produtos intermediários como alcoóis, aldeídos e monóxido de carbono, além de enxofre e nitrogênio. As formações de tais subprodutos resultam em mudanças na qualidade do ar, causando sérios danos à saúde, como problemas pulmonares e de pele, por exemplo. A utilização de catalisadores automotivos constitui uma das ferramentas que permite a diminuição da emissão de tais poluentes, garantindo a preservação da qualidade do ar nos pequenos e grandes centros urbanos, de vida das pessoas e o equilíbrio socioambiental. Com base em pesquisas bibliográficas e análise documental, investiga-se as reações de oxidação do monóxido de carbono e de hidrocarbonetos e a redução de óxidos de nitrogênio a partir da utilização de catalisadores automotivos. O objetivo principal é determinar os materiais ativos que apresentam maior seletividade e estabilidade para participar dessas reações catalíticas, além de determinar que superfícies são mais ativas e eficazes na diminuição da incidência desses gases poluentes. Dessa forma, encontrou-se exemplares como o CuCrO_4 de uma nova classe de percussores que melhoram a eficiência do sistema catalítico, diminuem o custo do dispositivo e conseqüentemente contribuem para o controle da qualidade do ar.

Palavras-Chave: poluição atmosférica, catalisadores, tecnologia, sustentabilidade

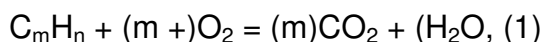
1 INTRODUÇÃO

Vivemos hoje em um mundo globalizado, com maior interação entre pessoas e países e livre comércio de produtos, contribuindo com a formação de blocos econômicos. Com isso, observa-se um crescimento das cidades e conseqüentemente um aumento da frota de automóveis e outros meios de transporte bem como o seu fluxo, o que sugere uma ampliação nas áreas de pesquisa de combustíveis, e precursores para minimizar as emissões de gases poluentes provenientes de veículos automotores.

A utilização de catalisadores automotivos visa minimizar as emissões decorrentes da queima de combustíveis em veículos, geralmente monóxidos de carbono, hidrocarbonetos e óxidos de nitrogênio (RANGEL e CARVALHO, 2003). Além de combater os diversos problemas de poluição e problemas respiratórios, os sistemas de catálise proporcionam o crescimento de uma nova área de pesquisa, aprimoramento e

criação, incentivando a interação entre as indústrias automobilística e a de tecnologia catalítica.

Os combustíveis fósseis como a gasolina, o óleo diesel, o metano, dentre outros, liberam energia térmica a partir de uma reação química de combustão, que pode ser generalizada, conforme SILVA e SANTANA (SILVA E SANTANA) na seguinte equação química:



Na Reação (1), C_mH_n indica o combustível, O_2 é o gás oxigênio, CO_2 é o dióxido de carbono e H_2O é o vapor d água.

O dióxido de carbono e a água são os produtos principais da reação. Porém, a combustão incompleta juntamente com as impurezas presentes na maioria dos combustíveis fósseis são as principais causas da emissão de poluentes, entre eles, hidrocarbonetos, aldeídos, monóxido de carbono, SO_x (SO_2 e SO_3) e NO_x (NO e NO_2). Além disso, durante a combustão, a temperatura pode ultrapassar $1400^\circ C$. Em temperaturas tão altas, a reação entre os constituintes do ar, nitrogênio e oxigênio, é favorecida termodinamicamente, resultando na formação de óxidos de nitrogênio.

Tabela 01 – Tabela com os Principais Poluentes provenientes de veículos automotores e suas ações sobre o corpo humano

Poluente	Ação sobre o corpo humano
Gás carbônico	Reduz a capacidade de oxigenação do sangue
Monóxido de Carbono	Causa a perda dos glóbulos vermelhos do sangue e afeta os pulmões
Óxidos de Nitrogênio	Causa irritação sensorial e respiratória, sendo altamente corrosivo
Óxidos de Enxofre	Causa irritação sensorial e respiratória, é altamente corrosivo
H_2S	Causa irritação nos olhos e aos pulmões
Hidrocarbonetos	Causa irritação sensorial e respiratória, podendo ser cancerígeno

Fonte: www.umicore.com.br

A tabela acima indica quais são os principais efeitos dos gases emitidos através da combustão de combustíveis fósseis ao organismo humano. A qualidade do ar é primordial para o bom funcionamento de todos os organismos, é um ciclo da natureza que é interferido pela ação do homem. A preocupação com o ambiente e a saúde do ser humano são indispensáveis para o bom andamento. As partículas nocivas podem agir das mais variadas formas como:

- podem alterar climas e servir como condensador de nuvens, propiciando a incidência de chuvas e neblinas;
- podem absorver ou espalhar radiação solar, contribuindo com o aquecimento global;
- podem se disseminar rapidamente, pelo ar, pela terra e pela água;
- podem alterar ciclos biogeoquímicos.
- contribuem com o efeito estufa;

Para o ser humano, todos esses compostos agem nos órgãos respiratórios e até no coração, sendo que muitos desses poluentes são altamente perigosos e corrosivos, têm-se a deterioração das vias respiratórias, problemas de visão e de pele

1.1 Combustíveis utilizados por veículos automotores

Em nosso país os veículos automotivos utilizam os mais variados tipos de combustíveis, dentre os quais se destacam: a gasolina, o diesel, o etanol, o metanol e o gás natural.

Gasolina: Originalmente apenas um subproduto do petróleo, a gasolina tornou-se o combustível por excelência para automóveis, devido a seu elevado poder calorífico e a facilidade de misturar-se com o ar no carburador. É uma mistura rica de hidrocarbonetos líquidos voláteis a ser utilizada em veículos de combustão interna. Para automóveis, tem ponto de ebulição entre 30 e 200 Graus Celsius. Temos problemas em relação à qualidade da gasolina, pelo fato de ao longo dos anos, outros métodos serem observados e aplicados para a transformação de petróleo em gasolina, afetando a qualidade do processo e do produto final. A octanagem é a medida das propriedades antidetonantes da gasolina e indica sua capacidade de evitar que a combustão da mistura ar-combustível ocorra antes do ponto estequiométrico (Enciclopédia Barsa, 2005).

Diesel: O óleo diesel é um combustível derivado do petróleo, sendo constituído basicamente por hidrocarbonetos (compostos orgânicos que contém átomos de carbono

de hidrogênio). Alguns compostos presentes no diesel, além de apresentar carbono e hidrogênio, apresentam também enxofre e nitrogênio. Produzido a partir da refinação do petróleo, o óleo diesel é formulado através da mistura de diversas correntes como: querosene, gasóleos, nafta pesada, diesel leve, diesel pesado, etc., provenientes das diversas etapas de processamento do óleo bruto. As proporções destes componentes no óleo diesel são aquelas que permitem enquadrar, o produto final, dentro das especificações previamente definidas e que são necessárias para permitir um bom desempenho do produto, além de minimizar o desgaste nos motores e componentes e manter a emissão de desgaste e nos motores e componentes e manter a emissão de poluentes, gerados na queima do produto, em níveis aceitáveis (<http://www.demec.ufmg.br/disciplinas/ema003/liquidos/diesel/especifici.htm>).

Etanol e Metanol: O etanol passou a ser utilizado somente em 1970, quando houve a criação do Programa Nacional do Álcool – Proálcool pelo Governo Federal. A partir deste momento, o etanol passou por várias análises e atualmente está sendo analisada a produção por meio do bagaço e palha de cana-de-açúcar, o que ocasionará em quantidades elevadas de biocombustível. Enquanto esta técnica não é posta em prática ao comércio, o etanol ou também conhecido por álcool etílico pode ser produzido pela extração do milho, da soja, do coco de babaçu, da beterraba, da batata e também da cana-de-açúcar (<http://www.brasil.gov.br/linhadotempo/epocas/1975/programa-proalcool>).

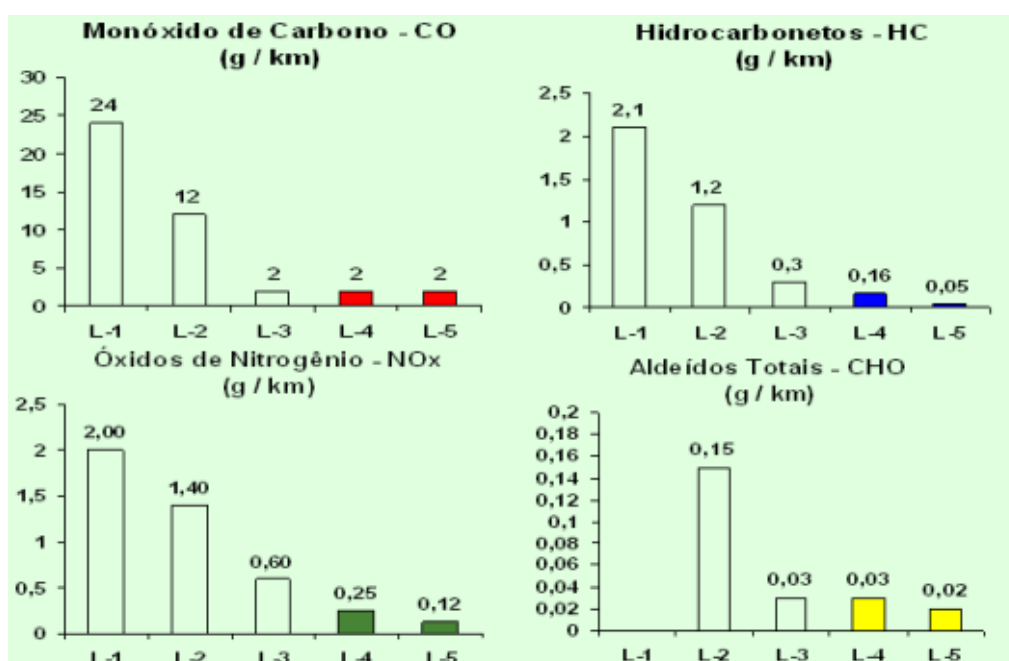
Diferentemente do primeiro, o metanol é composto a partir da mistura entre carvão e água, criados apenas para utilização temporária devido à falta de álcool na época. Esse combustível foi retirado do mercado devido ao elevado teor tóxico contido, no entanto, continua sendo muito utilizado nos carros de corridas automobilísticas, por ter uma combustão mais rápida, que promove maior potência ao motor.

Gás Natural – Do ponto de vista tecnológico e industrial, gás é toda substância que tem origem na pirolisação ou gasificação do carvão, no craqueamento do petróleo e seus derivados. O gás natural se compõe de hidrocarbonetos de composição simples e origina-se na lenta transformação de matéria orgânica. Na sua composição, predomina-se o metano, seguido de etano, butano e propano. Tem grande capacidade de interação com outros compostos, tendo a provável liquefação e consequente transformação em gasolina. (Enciclopédia Barsa, 2005).

1.2 PROCONVE

Para combater essa situação, em 1986, o CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) criou o Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores – PROCONVE-, que tinha por objetivo implantar uma série de leis reguladoras e metas para montadoras automotivas com o intuito de reduzir as emissões de poluentes pelos automóveis, e conseqüentemente, minimizar os impactos ambientais, por eles causados. A implantação foi sendo concretizada em 5 fases, nas quais o gráfico a seguir, destaca a diminuição ao longo das etapas.

Figura 1 - Gráfico de emissão de poluentes segundo fases do proconve



Fonte: IBAMA, 2005.

Dessa forma, este trabalho tem como objetivo geral investigar os catalisadores automotivos no que se refere aos seus elementos constituintes, a sua classificação, as variáveis relacionadas ao seu funcionamento e a sua capacidade/ grau de eficiência em diminuir os gases poluentes da atmosfera.

2 METODOLOGIA

A metodologia utilizada para realizar a pesquisa está centrada na pesquisa bibliográfica e análise documental. Neste sentido, foram pesquisadas teses, dissertações e artigos científicos, além de catálogos e manuais técnicos.

A partir dos levantamentos realizados, com documentos científicos publicados entre 1986-2003 é possível caracterizar os catalisadores e compreender o seu funcionamento e importância relativa a diminuição da emissão de poluentes e contribuição para o controle da qualidade do ar. Foi possível, também, identificar as necessidades proeminentes desses sistemas e das indústrias automobilísticas e de tecnologia catalítica, que buscam melhorar a eficácia e eficiência dos dispositivos, apresentando novos promotores, materiais ativos, estabilizadores e aditivos que buscam otimizar as reações de oxidação do monóxido de carbono e de hidrocarbonetos e a redução dos óxidos de nitrogênio.

Na pesquisa bibliográfica foi utilizada a base de dados encontrada no portal de periódicos da Capes (www.periodicos.capes.gov.br) e Scielo (www.scielo.org).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização dos Catalisadores Automotivos

Basicamente, os catalisadores funcionam a partir de reações incompletas de oxidação, que acarretaram a emissão de gases poluentes e hidrocarbonetos. Porém com o passar dos anos, a crescente inovação de tecnologia e a prioridade com que é encarado o tema “poluição” possibilitaram a criação de diversos tipos de catalisadores com a utilização de diferentes metais e diferentes superfícies.

Nessas condições, o primeiro catalisador era basicamente formado por Paládio (Pd) e Platina (Pt) (RANGEL e CARVALHO, 2003), esses metais são bastante utilizados como componentes ativos em diversos catalisadores, tendo como função básica a conversão de subprodutos gasosos de combustão.

Com o primeiro catalisador já funcionando nas ruas e trazendo resultados, o desafio da indústria foi aperfeiçoar o funcionamento e diminuir cada vez mais as emissões, sendo assim surgem os sensores de O_2 (RANGEL e CARVALHO, 2003) que a partir deste momento controlam a quantidade de oxigênio presente no funcionamento do catalisador, possibilitando uma relação mais próxima com o ponto estequiométrico ar/combustível, aspecto primordial para o maior grau de eficácia do sistema. Teoricamente, nessa proporção, todo o combustível será queimado usando todo o

oxigênio no ar. Na verdade, a proporção ideal varia bastante durante o funcionamento do carro. Às vezes, a mistura de combustível pode ser **pobre** e em outros momentos, pode ser **rica**.

3.2 Catalisadores de Três Vias

Para se adaptar as novas necessidades ambientais, surgem os catalisadores de Três Vias (RANGEL e CARVALHO, 2003). Basicamente esse catalisador será constituído por metais Pd-Rh, Pt-Rh, porém a peça catalisadora na verdade usa dois diferentes tipos de catalisadores: um de redução e outro de oxidação. A ideia é criar uma estrutura que exponha o máximo da área da superfície catalisadora para o fluxo de descarga, ao mesmo tempo em que se procura minimizar o trabalho dos catalisadores.

Diferente da maioria dos catalisadores industriais que costumam operar em condições de estado estacionário, os automotivos são expostos a constantes variações das condições de trabalho. Ocorrem freqüentes mudanças na temperatura do leito catalítico, devido a flutuações nas taxas de exaustão e na composição dos gases de exaustão, relativas a mudanças na condução do automóvel. Uma reação química não é um fenômeno instantâneo. Essas transformações ocorrem a uma velocidade que depende da natureza das moléculas, de temperatura e pressão, comprovando então uma diferença de velocidade entre as reações (Enciclopédia Barsa, 2005). Em muitos casos, a adição de outra substância concede a possibilidade de não sofrer alterações moleculares. Assim conceituamos catalisador, como resultado da utilização de certas substâncias ou elementos, que presentes na reação são capazes de modificar sua velocidade.

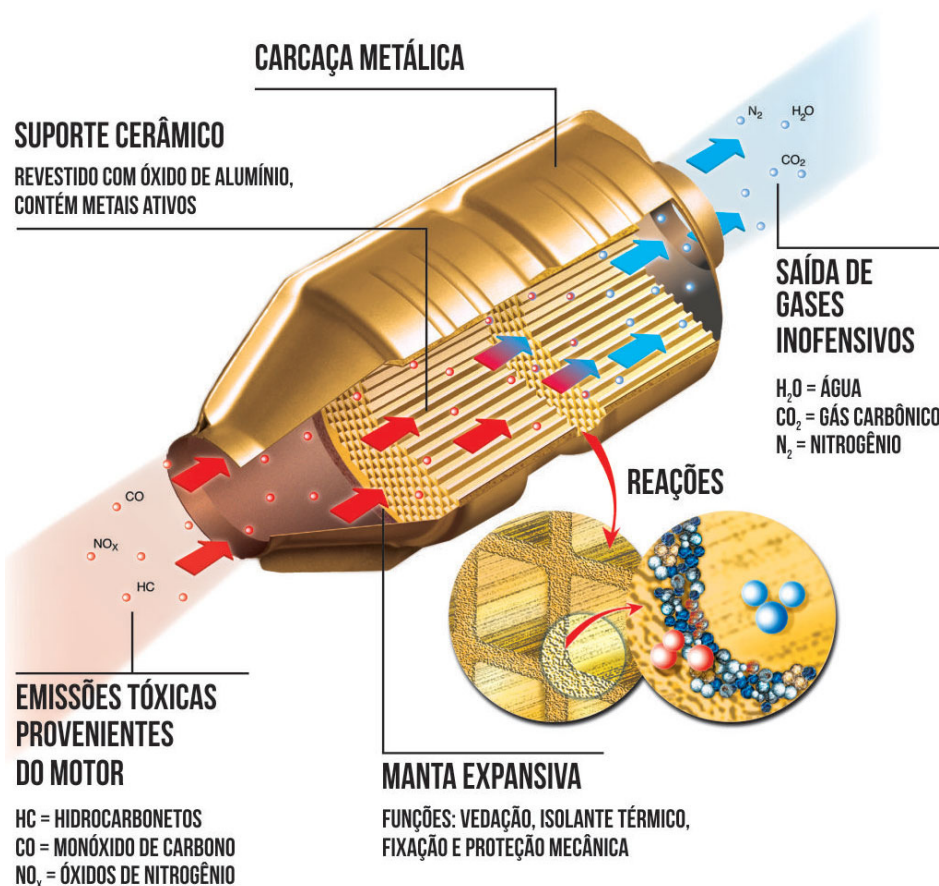
3.3 Componentes do Dispositivo

A estrutura de um catalisador é formada por diversos componentes: possui uma manta expansiva, responsável pela vedação, pela fixação e proteção mecânica do dispositivo, além de ser um importante isolante térmico, possui um suporte cerâmico que pode ser revestido com diversos metais, que auxiliarão nas reações e ainda possui uma carcaça metálica que protege e isola o suporte, dando fixação para os dispositivos (<http://www.unicore.com.br>).

Os sensores de O₂, por sua vez, são posicionados imediatamente antes e depois do catalisador na região de exaustão (RANGEL e CARVALHO, 2003). O sensor é

composto de eletrodos que na verdade é um catalisador a base de platina e zircônio que convertem o HC e o CO na sua superfície quando existe um excesso de oxigênio. Caso a exaustão seja rica em hidrocarbonetos, o oxigênio contido na superfície do eletrodo é rapidamente liberado, caso contrário a liberação é lenta. Essas características são comuns em todos os catalisadores que saem de fábrica, porém existem possibilidades de alteração em alguns componentes como a superfície, que pode ser constituída por Alumínio (Al) ou Cério (Ce), admitindo também monólitos de cordierita e outras estruturas que podem aumentar a eficiência do dispositivo.

Figura 02 – Componentes do Catalisador Automotivo



Fonte: <http://www.unicore.com.br>

Na figura 2 é apresentada a estrutura do conversor catalítico, onde as flechas vermelhas indicam as emissões do motor, ainda em fase tóxica e as flechas azuis indicam a saída de gases inofensivos após passar pelo leito catalítico. As estruturas básicas como a carcaça metálica, suporte cerâmico e a manta expansiva também são identificadas no corpo do

dispositivo. As reações ocorrem internamente, ao passo em que os gases provenientes do motor entram em contato com a superfície rica em metais nobres e sofrem reações de oxidação e redução. Transformando gases nocivos ao ar e ao ser humano, em gases inofensivos.

3.4 Material Ativo do Catalisador

A platina (Pt) e o paládio (Pd) têm importante papel na oxidação de hidrocarbonetos e outras substâncias orgânicas. O Pd desempenha melhor papel para a conversão do metano do que a Pt, porém tem baixa resistência a desativação na presença de contaminantes como enxofre, muito encontrado na exaustão automotiva. No entanto, devido a sua maior estabilidade térmica, o Pd é a melhor escolha para aplicações a altas temperaturas, como combustão catalítica em caldeiras e turbinas de gás. Além disso, possui maior atividade para as reações de oxidação do CO e CH₄ no uso em catalisadores de pós combustão, sendo aplicado para a redução do NO por CH₄ na presença de O₂ (BRAVO, 2006).

Um aspecto importante na escolha de metais nobres como candidatos a produção de catalisadores automotivos está associado a não formação de óxidos voláteis. Estudos têm mostrado que os catalisadores à base de Pd possuem alta eficiência para a oxidação do CO e de hidrocarbonetos não convertidos (HC) e moderada atividade para a redução do NO. O Pd apresenta algumas limitações, tais como rápida sinterização sob condições redutoras e envenenamento pelo enxofre em baixas temperaturas. A maior desvantagem da utilização exclusiva do paládio, no entanto, está no fato de se atingir conversões elevadas apenas numa janela estreita de razão ar/combustível (BRAVO, 2006). Em contrapartida, o uso do Pd como único componente ativo nos catalisadores automotivos apresenta grande vantagem econômica em relação à platina e ao ródio, devido ao custo e à disponibilidade e, também, à sua alta atividade para as reações de oxidação.

3.1 Estudo da Eficiência Catalítica

Os catalisadores de Três vias são atualmente os sistemas mais utilizados nos carros modernos por possuírem a capacidade de redução dos NO_x e oxidação de CO e hidrocarbonetos (RANGEL e CARVALHO, 2003). O principal diferencial entre esse tipo de catalisador e o catalisador de Paládio (Pd) e Platina (Pt) está embasado no aparecimento

do elemento químico Ródio (Rh), capaz de converter os óxidos nocivos de Nitrogênio quase por completo em um óxido inofensivo, o N_2 , por exemplo. (RANGEL e CARVALHO, 2003). O Ródio (Rh), além disso, tem seu funcionamento pouco afetado pela formação de amônia (NH_3). O desafio proposto pela atual situação da catálise está baseado na substituição do Rh por outros elementos químicos fixados em diversas superfícies recheadas de óxidos mistos, como o Cério (Ce) e o Cobre (Cu), por exemplo.

O catalisador de redução usa Platina (Pt) e Ródio (Rh) para ajudar a reduzir a saída de NOx. Quando as moléculas NO ou NO₂ entram em contato com o catalisador, ele "expulsa" o átomo de nitrogênio para fora da molécula. Com isso, o átomo fica retido e o catalisador libera o oxigênio na forma de O₂. Os átomos de nitrogênio se unem com outros átomos de nitrogênio. Todos são retidos pelo equipamento, formando N₂.

O catalisador de oxidação é a segunda parte do catalisador. Reduz os hidrocarbonetos não queimados e o monóxido de carbono, queimando-os (oxidação) sobre o catalisador de Pt e Pd. Isso ajuda na reação do CO e dos hidrocarbonetos com o restante do oxigênio nos gases de escapamento. A exclusividade desse tipo de sistema catalítico aponta para o aparecimento do elemento químico Ródio (Rh), até então desconhecido pela eficácia na remoção de NOx e na conversão de NO em N₂. Porém esse metal é difícil de ser encontrado e extraído tornando alto o custo em demanda, trazendo então, outro desafio da catálise: a substituição do Rh por outro precursor tão eficaz e com melhor custo-benefício.

Com leis cada vez mais rígidas, o desafio da catálise foi o de acompanhar as exigências feitas e adaptar seus sistemas, a fim de melhorar as reações catalíticas. A oxidação do monóxido de carbono tem como base, a ideia de controlar a quantidade de O₂ no sistema, possibilitando o aparecimento de alguns compostos que melhoram a sua eficiência, como o CuCrO₄ e o Co₃O₄. O objetivo é criar uma ruptura entre o O₂ presente no sistema e o catalisador. Além dos compostos já citados, outros que tiveram bons resultados são: CuO₂, Fe₂O₃ e MnO, (RANGEL E CARVALHO, 2003).

A oxidação de hidrocarbonetos tem como etapa principal e determinante, a adsorção dissociativa do hidrocarboneto, este podendo ser etano, propano, isobutano e butano. A princípio, os melhores elementos nessas condições são o Paládio (Pd) e a Platina (Pt), seguidos de metais de transição, porém estudos apontam que compostos

bimetálicos são promissores, já que para ocorrer a oxidação total desses hidrocarbonetos, os metais precisam assumir mais que um estado de valência, exigindo que esse elemento esteja nos grupos VI à XI da Tabela Periódica (RANGEL E CARVALHO, 2003). Como compostos promissores para essas condições, temos o aparecimento do Cu, Cr e Ag. Além disso, para essas reações catalíticas, a eficiência pode ser otimizada utilizando uma superfície de alumina- MnO_2 , que mostrou boa seletividade e estabilidade para a oxidação do etanol (RANGEL e CARVALHO, 2003).

Para a redução dos óxidos de nitrogênio, a temperatura deve ficar acima de $1500\text{ }^{\circ}C$ (RANGEL E CARVALHO, 2003). Esses compostos são formados pela oxidação do nitrogênio atmosférico, em temperaturas próximas aquelas geradas na queima de combustível ou pela oxidação de outros compostos presentes no próprio combustível. Para essas condições verificou-se a grande eficácia da Platina (Pt), já utilizada nos veículos modernos em grande escala, porém o objetivo é encontrar e desenvolver catalisadores com custos mais baixos, e que não interajam com a superfície, prorrogando sua vida útil e melhorando seu desempenho. Assim os compostos que apresentaram melhores resultados foram o Fe_2O_3 , Cu_2O , Cr_2O_3 e Co_3O_4 (RANGEL E CARVALHO, 2003). Além dos compostos ativos, RANGEL e CARVALHO verificaram que a superfície mais eficaz e promissora seria formada por SnO_2 - Al_2O_3 , além da utilização de uma zeólita (ZSM-5).

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os catalisadores são hoje os principais responsáveis por diminuir as emissões de poluentes provenientes de veículos automotores e melhorar a qualidade do ar. Esses dispositivos tem alta eficiência em baixas concentrações de poluentes. Além disso, consomem pouca energia e produzem baixa quantidade de poluentes secundários.

O estudo dos catalisadores permite a investigação de compostos que podem ser utilizados como materiais ativos em sistemas de conversão de poluentes, melhorando a estabilidade e seletividade dos sistemas catalíticos e contribuindo cada vez mais para reduzir as emissões de quaisquer componentes nocivos ao ar e ao ser humano.

Dessa forma, podemos determinar as características de um catalisador promissor, que dependendo de sua viabilidade econômico-financeira pode ser inserido na indústria, substituindo os catalisadores comerciais, que enfrentam problemas de baixa disponibilidade e alto custo de fabricação pela necessidade de alguns elementos como o Ródio, que encarece o preço final de um dispositivo tão vital para manter a qualidade do ar.

Pelos estudos realizados, conclui-se que o catalisador promissor seria constituído de um monólito de cordierita, estrutura cerâmica que evita aglomeração e a volatilização dos compostos ativos em interação com a superfície. A superfície desse catalisador seria constituída por MnO₂, suportada em alumina e seu componente ativo constituído de CuCrO₄, Platina (Pt) e Prata (Ag).

Os componentes acima citados possuem o menor custo e uma grande disponibilidade, além de serem comprovadamente considerados mais eficazes nas reações catalíticas de conversão de gases poluentes.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Pró-Reitoria de Extensão, Pesquisa e Inovação do IFPR e ao apoio financeiro do CNPq.

REFERÊNCIAS

AZUAGA, D. "Danos Ambientais causados por Veículos Leves no Brasil". Dissertação de M. Sc., COPPE/ UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2000.

BALDANZA, M. A. *Estudo do PdOMoO₃/ alumina nas reações de pós combustão*, Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1997.

BRAVO, CARLOS ALBERTO FRANCHINI, "Estudo de Catalisadores Automotivos frente ao Envenenamento com Enxofre.", (COPPE/UFRJ, D. Sc.Engenharia Química, 2006), Tese - Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE.

LOX, E.; ENGLERS, B. "Environmental Catalysis", *Catalysis and Automotive pollution Control IV studies in surface science and catalysis*, pp. 15591632. 1998.

RANGEL, M.C e CARVALHO, M. F. A. Impacto dos catalisadores automotivos no controle da qualidade do ar. *Química Nova*, Volume 26. No 2, 265-277, 2003, Salvador. BA.

RESOLUÇÃO CONAMA nº 18, de 6 de maio de 1986. Publicada no D.O.U de 17/6/86.

SILVA, D. C. D., SANTANNA, A. P. Análise multicritério de materiais para a síntese de catalisadores automotivos. Entrevista v. 13, n.3, p.226-243.

<http://www.brasil.gov.br/linhadotempo/epocas/1975/programa-proalcool>