

ANÁLISE MULTICRITÉRIO DE MATERIAIS PARA A SÍNTESE DE CATALISADORES AUTOMOTIVOS

*Daniela Cruz Damasceno da Silva¹
Annibal Parracho Sant'anna*

Resumo: Este artigo estuda o emprego da composição probabilística para avaliar o desempenho de catalisadores automotivos com diferentes composições de materiais. Foram comparados catalisadores à base de óxidos mistos de cério e zircônio impregnados ou não com paládio, e aditivados ou não com alumina impregnada com lantânio. Cada catalisador foi analisado quanto à desativação térmica segundo diferentes condições de envelhecimento. A comparação foi baseada em sete critérios, nos quais cada um dos catalisadores recebeu uma pontuação em escala de *Likert* de cinco níveis. Para cada catalisador foi calculada a probabilidade de ser o preferido segundo cada critério. Os catalisadores foram, a seguir, ordenados segundo probabilidades de preferência conjunta segundo todos os critérios.

Palavras-chave: Catalisadores. Escala de Likert. Composição probabilística.

Abstract: This paper studies the use of probabilistic composition to evaluate the performance of automotive catalysts with different compositions. The catalysts compared were formed of mixed oxides of cerium and zirconium impregnated or not with palladium, and with no additives or alumina impregnated with lanthanum. Each catalyst was examined for the thermal deactivation under different aging conditions. The comparison was based on seven criteria, in which each of the catalysts received a score in a Likert scale of five levels. For each catalyst was calculated the probability of being the most preferred according to each criterion. The catalysts were then ranked according to the joint probabilistic preference according to all the criteria.

Keywords: Catalyst. Likert scale. Probabilistic composition.

¹ Instituto Nacional de Tecnologia - Laboratório de Catálise, A. Venezuela 82 / 518 Rio de Janeiro Brasil.

² Universidade Federal Fluminense - Escola de Engenharia, Rua Passo da Pátria, 156, Niterói-RJ Brasil.

1. INTRODUÇÃO

Em Silva (2009), foram estudados materiais preparados com diferentes composições e condições de envelhecimento térmico: a 900°C por 36h e 1200°C por 12h. Esse estudo teve como objetivo avaliar a desativação térmica em catalisadores à base de óxidos mistos de cério e zircônio impregnados ou não com paládio, e aditivados ou não com alumina impregnada com lantânio. Os catalisadores estudados foram: CZ, CZ-900-36h, CZ-1200-12h, Pd-CZ, Pd-CZ-900-36h, Pd-CZ-1200-12h, Pd-CZ-LaAl, Pd-CZ-LaAl-900-36h, Pd-CZ-LaAl-1200-12h. Esta nomenclatura será explicada mais adiante.

Para avaliar a desativação térmica destes catalisadores foram feitas diversas caracterizações texturais com o objetivo de acompanhar a evolução das mudanças ocasionadas pela ação da temperatura. Foram também realizados testes catalíticos para avaliar o desempenho na conversão dos três principais poluentes presentes nas correntes de exaustão de veículos leves.

Ao final de todas as caracterizações e testes catalíticos o analista tem diante de si um grande volume de dados que, por mais que estejam organizados, envolvem uma grande complexidade no momento das avaliações para a tomada de decisão. Devido a isto e com o objetivo de sumarizar estes dados de forma original, foi aplicado o método de composição probabilística proposto por Sant'Anna (2002a). A composição probabilística combina automaticamente avaliações segundo todos os critérios escolhidos pelo decisor, considerando as incertezas contidas nessas avaliações. Esta composição permitiu a identificação dos catalisadores que melhor resistiram aos efeitos do envelhecimento térmico.

A Seção seguinte resume os conceitos envolvidos no emprego de catalisadores. A Seção 3 apresenta a técnica de análise empregada na comparação. A Seção 4 apresenta a análise dos catalisadores um a um. A Seção 5 aplica a composição probabilística para a classificação dos catalisadores. A Seção 6 conclui o estudo.

OS CATALISADORES AUTOMOTIVOS

O OBJETO DO ESTUDO

Os catalisadores automotivos mais comumente conhecidos como TWC (*three way catalyst*)

são dispositivos utilizados com a finalidade de converter simultaneamente os três maiores poluentes presentes nas emissões automotivas: monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos não convertidos na etapa de combustão (como, por exemplo, o propano - C₃H₈) e espécies NO_x. Para que haja um bom desempenho dos catalisadores automotivos na conversão simultânea de tais poluentes, são necessárias algumas características estruturais (Biggerson et al, 2004).

Em Silva (2009) foram estudados catalisadores modelo, ou seja, preparados em laboratório, tendo como base um suporte de óxidos mistos de cério e zircônio, impregnados ou não com o metal nobre paládio. Foi estudado também o comportamento da alumina Al₂O₃ impregnada com lantânio e sua mistura física com o catalisador recém preparado a base de óxido misto impregnado com paládio. O objetivo deste estudo foi avaliar o efeito do envelhecimento térmico nas propriedades estruturais dos catalisadores modelo e também na conversão dos poluentes anteriormente citados.

Os catalisadores automotivos operam numa faixa de temperatura que vai de 25 a 1000°C. Esta faixa de operação pode levar à sinterização do material catalítico ocasionando a desativação térmica do mesmo, ou seja, sua incapacidade de converter os poluentes. Desta forma, este estudo tem uma alta relevância devido à importância da busca por novos materiais que convertam melhor e sejam mais estáveis termicamente atendendo assim a demanda exigida por normas legais cada vez mais exigentes em relação às emissões de agentes nocivos ao meio ambiente.

CARACTERIZAÇÕES

Aqui se explica resumidamente a relação entre cada caracterização do catalisador empregada e a respectiva informação relevante obtida: Fisissorção de nitrogênio - esta é uma técnica que proporciona a obtenção da área superficial específica, a distribuição do volume de poros e o diâmetro médio de poros;

Difração de raios-X - esta é uma técnica que possibilita a identificação de fases cristalinas possivelmente presentes; e através da aplicação da lei de Bragg torna-se possível o cálculo do tamanho de partícula;

Redução à temperatura programada - acompanha o consumo de H₂ pela amostra de catali-

sador durante a aplicação de uma rampa de temperatura; desta forma torna-se possível avaliar o comportamento oxirreduzidor do catalisador.

TESTE CATALÍTICO

E também importante para a nossa análise apreciar devidamente o conceito de teste catalítico. Para isto, torna-se importante compreender o significado do termo “temperatura de *lightoff*”. A temperatura de *lightoff* é a temperatura na qual 50% do poluente presente na exaustão (CO, espécies NOx e hidrocarbonetos não convertidos) foi convertido. No teste catalítico obtemos a relação entre temperatura e conversão; e também a seletividade de um produto em relação ao outro. A seletividade informa sobre qual dos produtos gerados está sendo gerado preferencialmente.

APOIO MULTICRITÉRIO À DECISÃO

DECISÃO COM INCERTEZA

A necessidade de solucionar problemas logístico-militares durante a Segunda Guerra Mundial estimulou os especialistas a criarem os primeiros métodos de apoio à decisão, os quais eram aplicados na otimização de custos, planejamentos de operações, alocação de cargas, estabelecimento do caminho mínimo etc. Segundo Gomes et al. (2004, p. 2), a dedicação observada, nesta época, focada no estudo sistemático de problemas estratégicos, consagrou o surgimento da Pesquisa Operacional.

Na Pesquisa Operacional clássica, procura-se a otimização ou minimização de uma única função objetivo, que, por sua vez, está atrelada a um conjunto de restrições. O problema de tomada de decisão também pode ser caracterizado por um cenário complexo, onde se procura uma alternativa ótima que atenda, de forma satisfatória e simultânea, a diversos critérios, muitos deles difíceis de mensurar, como: conforto, segurança, aparência etc. Os principais métodos de apoio multicritério à decisão só começaram a surgir na década de 70.

A utilização de componentes de natureza subjetiva na tomada de decisão ainda suscita discussão entre autores renomados da área.

Um processo de decisão é um sistema de relações entre elementos de natureza objetiva próprios às ações e elementos de natureza subjetiva

próprios aos sistemas de valores dos decisores. Tal sistema é indivisível e, portanto, um estudo de suporte à decisão não pode negligenciar nenhum destes tipos de aspectos. Se é verdade que a procura da objetividade é uma preocupação importante, é crucial não esquecer que a tomada de decisão é, antes de tudo, uma atividade humana, sustentada na noção de valor, e que, portanto, a subjetividade está onipresente e é o motor da decisão. (Banna e Costa, 1993).

Mesmo ainda sem identidade e terminologia própria, o estudo do apoio multicritério à decisão (AMD) surgiu no século XVIII, a partir de publicações de dois renomados matemáticos franceses, Jean Charles de Borda e Marie Jean Antoine Nicolas de Caritat (Marquês de Condorcet), ver Roy e Bouyssou (1993). Ambos procuraram definir métodos, para sanar problemas, nos quais várias pessoas opinavam. Apesar de serem antigos, o método de Condorcet e o método de Borda ainda são muito utilizados, principalmente o de Borda, pela sua facilidade de aplicação e aceitação.

Atualmente, o estudo de métodos multicriteriais que levam em conta a imprecisão própria das avaliações subjetivas, mas, também presente nas avaliações por instrumentos mais objetivos se encontra em plena evolução. Um exemplo disso é o método proposto por Sant’Anna (2002a), no qual se usa o cálculo de probabilidades para a medição da preferência.

PROBLEMAS DE APOIO À DECISÃO MULTICRITÉRIO

A seguir, são listados os principais conceitos que compõem os métodos de apoio à decisão.

- **Decisor ou Agente de Decisão:** Representa um ou mais indivíduos, que têm como incumbência definir o fechamento do problema de AMD, exercendo o juízo de valor final. A decisão, normalmente, é fruto da avaliação individual do decisor acerca dos resultados provenientes do modelo analítico e da subjetividade do mesmo;
- **Analista:** Podendo ser uma pessoa, ou até mesmo um grupo de trabalho, o analista é o responsável em estruturar e modelar o problema proposto, mantendo o decisor sempre alinhado quanto as suas expectativas. Considerado um dos elementos fundamentais do problema, o analista deve oferecer os subsí-

dios necessários para que o decisor tome a decisão de forma mais acertada possível;

- **Modelo Analítico:** É um procedimento matemático que transforma preferências elementares em resultados quantitativos robustos, os quais servirão de referência para a tomada de decisão;
- **Conjunto de Alternativas ou Conjunto de Escolhas:** Podem ser interpretados como se fossem os diferentes cursos de ações disponíveis para um determinado problema de AMD, podendo ser finitos ou infinitos. Usualmente, se lida com problemas compostos por números finitos e reduzidos de alternativas; e
- **Critérios:** “Os critérios são as ferramentas que permitem a comparação entre as alternativas em relação a pontos de vista particulares.” (ROY, 1985 apud MELLO et al, 2003, p. 24). Segundo Gomes et al. (2004), um critério pode ser visto como um modelo, segundo o qual é possível fundamentar uma proposição do tipo:

$$U_j(x_1) > U_j(x_2) \Leftrightarrow x_1 P_j x_2 \quad (2)$$
 onde $U_j(x_1)$ e $U_j(x_2)$ representam funções de preferência do atributo j , e P_j representa uma relação binária, a qual expressa que a alternativa x_1 é preferível a x_2 , em relação ao atributo j ;
- **Tipos de Problema:** Quatro diferentes tipos de problemáticas podem estar presentes em um problema de AMD. A Tabela 1 apresenta cada uma delas e suas respectivas finalidades.

Tabela 1. Tipos de problemática e suas finalidades

Tipo	Finalidade
α ($P\alpha$)	Selecionar a melhor alternativa
β ($P\beta$)	Classificar as alternativas
γ ($P\gamma$)	Ordenar as alternativas
δ ($P\delta$)	Descrever as alternativas

Fonte: Adaptado de Gomes et al. (2004, p. 11).

COMPOSIÇÃO DE PREFERÊNCIAS

Em Sant’Anna (2002a), foi desenvolvida uma abordagem multicritério sustentada pelas distribuições de probabilidades, para a determina-

ção das preferências. Diferentemente dos procedimentos usuais, onde se busca a determinação de preferências, tanto entre as alternativas, segundo cada critério, quanto entre os critérios, com o intuito de chegar a uma preferência global, o método proposto por Sant’Anna (2002a) não torna imprescindível a determinação destas últimas por lidar com a incerteza, através de probabilidades, que podem ser combinadas diretamente.

A incerteza é uma constante em problemas que envolvem preferências. Espera-se que os dados disponíveis estejam sujeitos a oscilações em seus valores, dificultando o tratamento dos mesmos de forma fidedigna. Quando as preferências provêm de sistemas de valores pessoais, o tratamento da incerteza se torna ainda mais árduo. Diversos métodos já foram criados para reduzir a imprecisão inerente às preferências iniciais, MACBETH (Banna e Costa e Vansnick, 1995), ELECTRE (Roy, 1968), AHP (Saaty, 1977) são alguns exemplos.

Embasada na modelagem das perturbações aleatórias contidas nas indicações de preferência, a ideia central do método é: partir de uma classificação inicial das opções, seja esta verbal, ordinal ou medida direta de um atributo, assumindo que as mesmas estão sujeitas a imprecisões; e efetuar o cálculo de probabilidades de cada opção, maximizar e minimizar a preferência, garantindo que qualquer opção tenha alguma chance de ser a melhor, já que não se sabe exatamente a verdadeira ordenação das unidades. A comparação, em termos de probabilidades de atingir posições extremas, reduzindo os efeitos dos erros de medida, permite simplificar a modelagem estatística e levar em conta a incerteza inerente à medição de preferências, sem prejudicar a clareza das classificações finais.

O diferencial do método é o cálculo de medidas conjuntas da preferência, fazendo-se o uso das probabilidades de preferência segundo cada critério calculadas inicialmente. Para se chegar às preferências probabilísticas propriamente ditas, deve-se considerar que cada valor observado é uma estimativa do ponto médio de uma distribuição de probabilidade, e que o mesmo está sujeito a variações, representando a ideia-chave da sistemática da aleatorização de postos, realizada por Sant’Anna (2002a e 2002b).

A modelagem dessa variabilidade estatística fornecerá as probabilidades de maximização e minimização da preferência. A premissa, para tal

procedimento, é que se tenha disponível os valores iniciais dos critérios em suas formas determinísticas, mesmo que esses estejam expressos em termos linguísticos, fornecendo uma referência para a média da distribuição de probabilidades. As hipóteses de independência entre as perturbações, afetando as preferências por diferentes alternativas, simetria em torno da média e parâmetros de dispersão constantes, permitem, junto com as médias e a forma funcional, identificar completamente as distribuições.

Com o intuito de estabelecer uma regra geral, Sant'Anna (2004) sugere que, para a medição de preferências iniciais, segundo cada critério, seja feita a utilização da escala de Likert (1932) com cinco níveis linguísticos, representados pelos termos "péssimo", "ruim", "regular", "bom" e "ótimo". A conversão, para a escala numérica, é feita através da associação: 1 - péssimo, 2 - ruim, 3 - regular, 4 - bom e 5 - ótimo. A utilização de escala com nove níveis linguísticos também pode ser aplicada ao problema. Para maior flexibilidade, a ordenação das preferências iniciais, através das escalas de Likert, pode admitir empates, ou até mesmo postos vagos, oriundos de um maior distanciamento entre as opções.

Generalizando o processo, pode-se considerar R_{ij} como sendo a classificação da j -ésima opção, segundo o i -ésimo critério, obtida após a aplicação da escala de Likert. Essa mesma medida será a estimativa da média de sua distribuição de probabilidades com dispersão semelhante para um mesmo i . A probabilidade da j -ésima opção ser a melhor em relação às demais, segundo o i -ésimo critério, será dada pelo produto entre as probabilidades de a mesma apresentar valores maiores que cada uma das outras, se houver independência entre as perturbações de cada distribuição.

A dificuldade de se determinar, com segurança, a distribuição de probabilidades conduz à adoção das distribuições mais simples ou mais adequadas. Conforme Abreu e Sant'Anna (2007), o emprego da distribuição triangular apresenta a vantagem de permitir levar em conta a assimetria entre as comparações com valores mais baixos e com valores mais altos, segundo um dado atributo. Considerando o valor observado para cada unidade de produção, como sendo a moda da distribuição, e o máximo e o mínimo, respectivamente, no máximo e no mínimo valores observados, para o critério dentre todas as unidades

comparadas, formam-se premissas suficientes para identificar a distribuição triangular.

Quando a mesma escala deve ser aplicada a todos os critérios, em vez de extremos dependendo do máximo e do mínimo observados, devem ser usadas distribuições triangulares com extremos fixos, independentemente dos critérios, quando se trabalha com a escala de Likert. Neste caso, haveria, por exemplo, extremos fixos 0 e 6 para a escala de Likert de 5 pontos, traduzidos em valores numéricos, que podem ir de 1 a 5. Para alguns casos, o emprego de outras distribuições de probabilidades pode ser mais conveniente: ver, por exemplo, Lootsma (1993) ou Sant'Anna (2005).

É interessante ressaltar algumas das vantagens oriundas da abordagem probabilística da preferência, apresentada nesse trabalho. Uma delas é a possibilidade de valorizar opções que não são a de maior preferência em nenhum dos critérios, porém possuem boas avaliações, segundo os diversos critérios.

Pode-se também, conforme Sant'Anna (2009), aplicar o método acrescentando, na análise, critérios referentes às avaliações coletivas de determinados conglomerados das unidades de produção. A ideia-chave é contemplar, em cada avaliação individual das opções, um indicativo do nível de cooperação existente entre as unidades do conglomerado, sendo cada avaliação individual influenciada pelo desempenho coletivo. Espera-se que critérios, os quais medem os mesmos atributos, individualmente e conjuntamente, estejam sujeitos à correlação entre eles.

Assumir uma forte dependência positiva acarreta na utilização da probabilidade mínima entre os critérios, em vez do produto entre as probabilidades. No nosso caso, levando em conta as diferenças entre as avaliações obtidas, assumimos a hipótese de independência entre os critérios. Neste caso as probabilidades de preferência conjunta segundo os vários critérios são calculadas simplesmente através do produto das probabilidades de preferência segundo cada critério. Denotando por M_{ij} a probabilidade de a j -ésima de n opções ser a de máxima preferência segundo o i -ésimo dentre m critérios, com π denotando o produtório com m termos, obtidos fazendo i variar ao longo de todos os critérios, a probabilidade de preferência conjunta pela j -ésima opção, é, então, dada por πM_{ij} .

Novos campos de atuação para a abordagem probabilística se encontram em pleno desen-

volvimento, sendo possível conferir em algumas publicações recentes, nas quais a abordagem é utilizada para diferentes fins. Em Sant'Anna e Ribeiro (2009), o método é aplicado na predição do custo do tempo de vida do cliente. Em Sant'Anna L. e Sant'Anna A. (2008), a eficiência de usinas hidrelétricas é avaliada.

A importância de se levar em conta a imprecisão das avaliações foi, ainda, recentemente, demonstrada em aplicações como as apresentadas em Sant'Anna et al. (2010), Almeida e Sant'Anna (2010) e Dutt Ross et al. (2010).

DESENVOLVIMENTO DA ANÁLISE

FUNDAMENTAÇÃO DOS CRITÉRIOS

As propriedades estruturais dos materiais e que estão relacionados ao bom desempenho catalítico dos catalisadores automotivos são: área

superficial específica, diâmetro de poros, redutibilidade, tamanho de partícula, conversão e seletividade.

OS CATALISADORES MODELO

Em Silva (2009), foram estudados os catalisadores modelo designados na tabela 2.

A finalidade deste trabalho é a elaboração de uma análise multicritério comparando esses catalisadores, através dos critérios escolhidos e atribuindo a cada critério uma pontuação utilizando como base a escala de Likert de 1 a 5; em seguida utilizando-se da técnica de composição probabilística de múltiplos critérios para o estabelecimento de um *ranking*. Tal análise propiciará a sumariação dos dados de forma original com o objetivo de identificar o catalisador que ofereceu o melhor resultado em termos de conversão, resistência à desativação térmica e riscos na geração de N_2O .

Tabela 2. Informações dos catalisadores modelo objeto de estudo

Catalisador	Envelhecimento	Constituintes
CZ	*	Óxido misto de cério e zircônio equimolar.
CZ-900-36h	900°C por 36h	
CZ-1200-12h	1200°C por 12h	
Pd-CZ	*	Óxido misto de cério e zircônio equimolar impregnado com 0,5% em massa de paládio.
Pd-CZ-900-36h	900°C por 36h	
Pd-CZ-1200-12h	1200°C por 12h	
Pd-CZ-LaAl	*	Mistura física entre óxido misto de cério e zircônio equimolar + alumina impregnada com 10% em massa de lantânio, 50% de cada um dos sistemas.
Pd-CZ-LaAl-900-36h	900°C por 36h	
Pd-CZ-LaAl-1200-12h	1200°C por 12h	

*Catalisador novo. Fonte: Silva (2009).

CRITÉRIOS

Os critérios mais importantes que foram escolhidos para análise dos catalisadores foram: Queda na área superficial específica dos catalisadores envelhecidos em relação aos novos para cada sistema ou série (CZ, Pd-CZ e Pd-CZ-LaAl), aumento percentual do diâmetro de poros, redutibilidade, evolução do tamanho de partícula ou tamanho do cristal, conversão de CO em presença de NO e vice-versa, conversão de CO em

presença de propano e vice-versa, seletividade na geração de N_2O . Todos estes critérios são relativos à temperatura de envelhecimento.

Nos estudos de Silva (2009) também foram estudados estes catalisadores envelhecidos a 900°C por 12h e a 1220°C por 36h. Porém as análises texturais não mostraram diferenças significativas quando se aumentava o tempo de envelhecimento fixando-se a temperatura de envelhecimento; com exceção do catalisador Pd-CZ-1200-36h que não pode ser analisado devido a uma sinterização

conjunta com o cadinho de porcelana utilizado como recipiente para o catalisador na etapa de envelhecimento. Devido a isto, foram escolhidos para comparação com os catalisadores novos de cada série, os catalisadores envelhecidos a 900°C por 36h e a 1200°C por 12h.

Queda da área superficial específica

Na figura 1 observa-se que o efeito da temperatura sobre os catalisadores Pd-CZ e CZ quando envelhecidos a 900°C por 36h foi similar, notando-se apenas uma ligeira diferença entre eles. Já o catalisador Pd-CZ-LaAl envelhecido nas mesmas condições apresentou a menor queda na área superficial específica, e isto de forma significativa denotando uma melhor resistência estrutural aos efeitos da sinterização térmica.

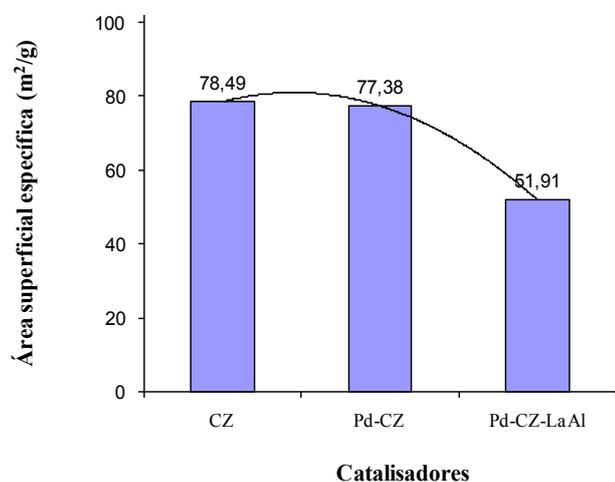


Figura 1. Queda percentual da área superficial específica dos catalisadores envelhecidos a 900°C por 36h em relação aos catalisadores novos: CZ, Pd-CZ e Pd-CZ-LaAl.

Na tabela 3 podemos ver a pontuação designada para cada catalisador, com base na figura 1, onde o catalisador que recebeu a maior nota foi aquele que apresentou a menor queda da área superficial específica. Os que tiveram a menor nota foram aqueles que apresentaram quedas próximas a 80% na área superficial específica quando comparados com os catalisadores novos de sua mesma série.

Na figura 2 podemos observar que para os catalisadores CZ e Pd-CZ o envelhecimento a 1200°C por 12h levou a valores praticamente nulos de área superficial específica. No caso dos catalisadores CZ e PdCZ, não foi possível obter um valor de área específica para as amostras cal-

cinadas a 1200°C, pois houve nitidamente o colapso da área superficial específica. Por outro lado, as amostras contendo alumina impregnada com lantânio em sua constituição suportaram melhor as altas temperaturas e ainda apresentaram área superficial específica possível de ser quantificada.

Tabela 3. Critério: Queda da área superficial específica

Catalisadores	Pontuação *
CZ-900-36	1
Pd-CZ-900-36	1
Pd-CZ-LaAl-900-36	4

*Pontuação, nesta tabela e seguintes, para as quedas percentuais em relação ao catalisador novo da mesma série. Considerando-se 1- muito ruim, 2-ruim, 3- neutro, 4-bom e 5- muito bom

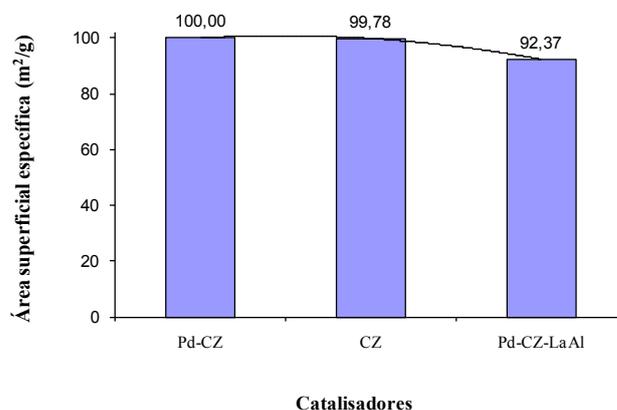


Figura 2. Queda percentual da área superficial específica dos catalisadores envelhecidos a 1200°C por 12h em relação aos novos: CZ, Pd-CZ e Pd-CZ-LaAl.

Tabela 4. Critério: Queda da área superficial específica

Catalisadores	Pontuação
CZ-1200-12	1
Pd-CZ-1200-12	1
Pd-CZ-LaAl-1200-12	4

Desta forma o catalisador Pd-CZ-LaAl-1200-12h recebeu a melhor pontuação, como pode ser observado na tabela 4; pois apesar de receber tratamento térmico a 1200°C por 12h ainda foi possível mensurar um valor da área superficial específica, indicando que suas propriedades tex-

turais foram um pouco menos sensíveis ao efeito do envelhecimento térmico, o que não ocorreu com os outros catalisadores submetidos às mesmas condições.

Critério: Aumento percentual do diâmetro de poros

O aumento no diâmetro de poros pode acarretar o deslocamento das isotermas de adsorção dos catalisadores, este deslocamento está associado com a capacidade adsortiva do catalisador. O estudo comparativo entre as isotermas dos catalisadores e deslocamentos das histereses observadas indica se houve aumento ou queda na quantidade de N_2 adsorvida na amostra.

Segundo Silva (2009) o aumento da temperatura de envelhecimento térmico ocasionou aumento do diâmetro de poros dos catalisadores. Assim o aumento percentual do diâmetro de poros torna-se um critério comparativo da sensibilidade dos materiais à temperatura.

Na figura 3 podemos observar que o catalisador mais sensível ao efeito da temperatura foi o Pd-CZ-900-36h apresentando um aumento percentual do diâmetro de poros em relação ao catalisador Pd-CZ novo de quase 300%. Desta forma este catalisador recebeu a pior nota. O catalisador Pd-CZ-LaAl-900-36h foi o que apresentou o melhor resultado, pois foi o que o menor aumento percentual indicando ser menos sensível à temperatura, recebendo desta forma a melhor pontuação.

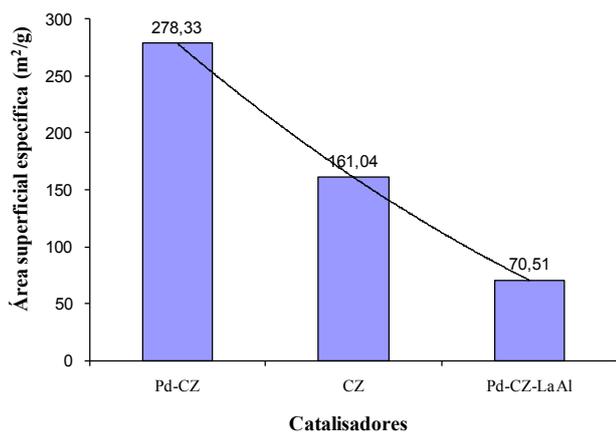


Figura 3. Aumento percentual do diâmetro de poros dos catalisadores envelhecidos a 900°C por 36h em relação aos novos: CZ, Pd-CZ e Pd-CZ-LaAl.

Na tabela 5 estão as pontuações para os catalisadores envelhecidos a 900°C por 36h.

Tabela 5. Critério: Aumento percentual do diâmetro de poros

Catalisadores	Pontuação
CZ-900-36	2
Pd-CZ-900-36	1
Pd-CZ-LaAl-900-36	4

Na figura 4 podemos observar que a série Pd-CZ-LaAl continuou apresentando os melhores resultados. Os catalisadores Pd-CZ e CZ envelhecidos a 1200°C não apresentaram área superficial específica possível de ser quantificada nestas condições. Os valores nulos para o aumento do diâmetro de poros dos catalisadores Pd-CZ e CZ envelhecidos a 1200°C por 12h, na verdade significam que não houve aumento; mas não devido à resistência do material ao efeito do envelhecimento térmico; mas sim houve nitidamente um colapso da área superficial específica e do diâmetro de poros (Silva, 2009).

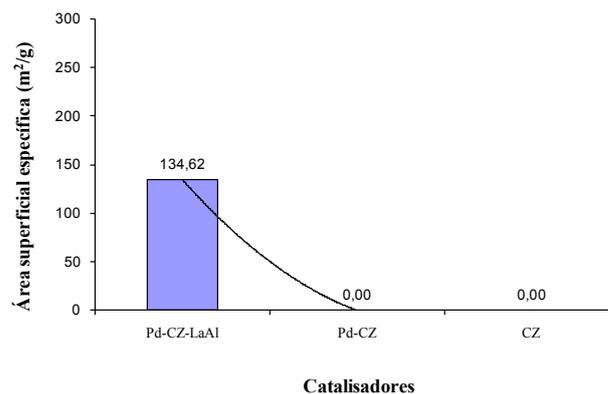


Figura 4. Aumento percentual do diâmetro de poros dos catalisadores envelhecidos a 1200°C por 12h em relação aos novos: CZ, Pd-CZ e Pd-CZ-LaAl.

Desta maneira, o catalisador Pd-CZ-LaAl apresentou o melhor resultado, obtendo assim melhor pontuação que os demais submetidos nas mesmas condições. O que pode ser observado na tabela 6.

Tabela 6. Critério: Aumento percentual do diâmetro de poros.

Catalisadores	Pontuação
Pd-CZ-LaAl-1200-12h	4
Pd-CZ-1200-12	1
CZ-1200-12	1

Critério: Evolução do tamanho de partícula

O envelhecimento térmico dos óxidos mistos de cério e zircônio pode ocasionar um fenômeno conhecido como *demixing*. Este fenômeno é uma segregação de fases consequente do processo de sinterização que pode ocorrer em temperaturas de aproximadamente 950°C. É um fenômeno movido pela energia superficial, pois a solução sólida CZ é estável até que o tamanho dos cristais exceda um tamanho crítico acima do qual a contribuição da energia superficial em relação à energia global do sistema seja muito pequena para permitir sua estabilização. Além dos óxidos mistos as partículas metálicas de metal nobre (paládio) também podem sofrer sinterização via aglomeração e coalescência resultando em baixa área superficial específica e consequentemente em uma menor exposição da superfície aos reagentes (poluentes presentes nas exaustões automotivas). Na figura 5 registra-se a evolução do tamanho de partícula para todos os catalisadores.

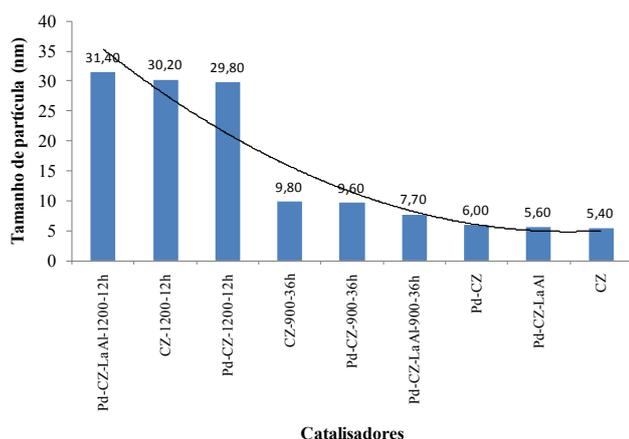


Figura 5. Comparação entre a evolução do tamanho de partícula das séries de catalisadores CZ, Pd-CZ e Pd-CZ-LaAl, com o envelhecimento térmico.

Na tabela 7 podemos observar a pontuação para todos os catalisadores. Como esperado, os catalisadores envelhecidos apresentaram os piores resultados. Todos os catalisadores envelhecidos a 900°C apresentaram resultados similares, sendo o Pd-CZ-LaAl-900-36h ligeiramente melhor que os demais nas mesmas condições de envelhecimento térmico. Todos os catalisadores novos também apresentaram resultados similares.

Tabela 7. Critério: Evolução do tamanho de partícula com a temperatura

Catalisadores	Pontuação
CZ	3
CZ-900-36h	3
CZ-1200-12h	2
Pd-CZ	3
Pd-CZ-900-36h	3
Pd-CZ-1200-12h	2
Pd-CZ-LaAl	3
Pd-CZ-LaAl-900-36h	4
Pd-CZ-LaAl-1200-12h	2

Critério: Conversão de CO, NO e hidrocarbonetos não convertidos

Na etapa do estudo do desempenho catalítico dos catalisadores em questão, foram utilizadas duas correntes gasosas diferentes em dois testes separados para cada um dos catalisadores.

Foi utilizada uma corrente gasosa contendo 1% de CO, 0,33% de H₂, 1,27% de O₂, 9,23% de CO₂, 0,12% de propano C₃H₈ e balanço em He; sendo as porcentagens, molares. Com esta corrente foi feito um teste de conversão do CO em presença de propano e de propano em presença de CO. Portanto neste teste catalítico foram obtidos dois resultados: a conversão de CO e a conversão de C₃H₈.

A outra corrente utilizada continha 1% de NO e 1% de CO, balando em He; em porcentagens molares. Neste segundo teste foram obtidos também dois resultados: a conversão de CO em presença de NO e a conversão de NO em presença de CO.

O ideal é que o catalisador converta os poluentes em baixas temperaturas (Silva, 2009).

Nos critérios de conversão é importante conhecer o conceito de temperatura de *lightoff*. A temperatura de *lightoff* é aquela em que 50% do componente foi convertido. Este valor é obtido através de testes catalíticos feitos por meio de análises cromatográficas, onde obtemos valores de conversão em função da temperatura, e finalmente construindo-se um gráfico.

Conversão de CO em presença de C₃H₈ e de C₃H₈ em presença de CO

Série CZ

A tabela 8 exhibe as temperaturas de *lightoff* para os catalisadores da série CZ. Percebe-se nela

que, no caso da conversão do CO, as temperaturas ficaram acima de 300°C, o que não foi um resultado tão satisfatório quanto nas outras séries. Já na conversão de propano, não foi atingida a temperatura de *lightoff*. Este resultado foi muito ruim.

Tabela 8. Critério: temperatura de *lightoff* para a conversão de CO em presença de propano e de propano em presença de CO.

	CO	C ₃ H ₈	CO	C ₃ H ₈
Catalisador	Temperatura de <i>lightoff</i>		Pontuações	
Cz novo	405	Sem conversão	2	1
Cz-900-36	325	Sem conversão	3	1
Cz-1200-12	355	Sem conversão	3	1

Série Pd-CZ

A tabela 9 mostra que a temperatura de *lightoff* para a conversão de CO pela série Pd-CZ foi bem menor do que pela série CZ nas mesmas condições, com exceção do catalisador Pd-CZ-1200-12h.

No caso do propano o melhor resultado ficou com o catalisador Pd-CZ-900-36h, que recebeu uma pontuação mediana, pois o resultado obtido não foi tão bom quanto os obtidos na conversão do CO.

Tabela 9. Critério: temperatura de *lightoff* para a conversão de CO em presença de propano e de propano em presença de CO.

	CO	C ₃ H ₈	CO	C ₃ H ₈
Catalisador	Temperatura de <i>lightoff</i>		Pontuações	
Pd-Cz novo	140	Sem conversão	5	1
Pd-Cz-900-36	140	390	5	3
Pd-Cz-1200-12	Sem conversão	Sem conversão	1	1

Série Pd-CZ-LaAl

A tabela 10 mostra que a série Pd-CZ-LaAl, em termos de conversão do CO, apresentou os melhores resultados; pois mesmo após o envelhecimento a 1200°C o catalisador ainda converteu, e em temperaturas inferiores a 300°C.

Por isto, nesta série, para a conversão do CO em presença de propano os catalisadores ganharam as melhores pontuações. Por outro lado, os resultados não foram bons para a conversão do propano.

Tabela 10. Critério: temperatura de *lightoff* para a conversão de CO em presença de propano e de propano em presença de CO.

	CO	C ₃ H ₈	CO	C ₃ H ₈
Catalisador	Temperatura de <i>lightoff</i>		Pontuação	
Pd-CZ -La novo	155	Sem conversão	5	1
Pd-CZ-La 900-36	135	Sem conversão	5	1
Pd-CZ-La 1200-12	280	440	4	2

Conversão de CO em presença de NO e de NO em presença de CO.

Série CZ

Na tabela 11, podemos observar os resultados para os catalisadores CZ-1200-12h; que não se mostraram ativos para a conversão simultânea de CO e NO, por isso receberam as piores pontuações. Apesar de terem atingido a T *lightoff*, os demais catalisadores desta série não receberam boas pontuações, pois tais temperaturas embora atingidas; foram muito altas, passando de 400°C.

Tabela 11. Critério: temperatura de *lightoff* para a conversão de CO em presença de NO e de NO em presença de CO.

	CO	NO	CO	NO
Catalisador	Temperatura de <i>lightoff</i>		Pontuação	
Cz novo	480	500	2	2
Cz-900-36	430	410	2	2
Cz-1200-12	Sem conversão	Sem conversão	1	1

Série Pd-CZ

Na tabela 12 os resultados de conversão de CO e NO, para a série Pd-CZ se mostraram melhores que os da série CZ, convertendo 50% do CO e do NO presentes na corrente gasosa em temperaturas inferiores a 300°C; porém, os catalisadores envelhecidos a 1200°C por 12h apresentaram resultados semelhantes aos da série CZ nas mesmas condições e receberam, por esta razão, as piores pontuações.

Tabela 12. Critério: temperatura de *lightoff* para conversão de CO em presença de NO e de NO em presença de CO.

Catalisador	CO	NO	CO	NO
	Temperatura de <i>lightoff</i>		pontuação	
Pd-Cz novo	175	125	5	5
Pd-Cz-900-36	280	175	4	5
Pd-Cz-1200-12	Sem conversão	Sem conversão	1	1

Série Pd-CZ-LaAl

Na tabela 13 pode-se observar que os resultados para a conversão de CO e NO foram melhores que os obtidos pela série CZ e foram semelhantes aos obtidos pela série Pd-CZ. Importante ressaltar que nenhum dos catalisadores quando submetidos a 1200°C por 12h, alcançou a conversão de 50% de CO, e nem de NO.

Tabela 13. Critério: temperatura de *lightoff* para a conversão de CO em presença de NO e de NO em presença de CO.

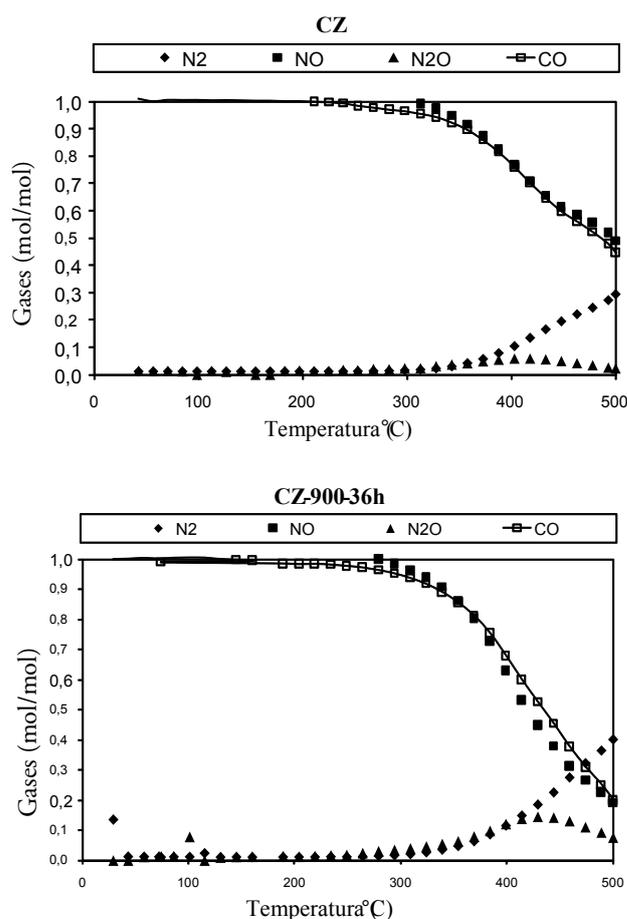
Catalisador	CO	NO	CO	NO
	Temperatura de <i>lightoff</i>		Pontuação	
Pd-Cz -La novo	190	160	5	5
Pd-Cz-La 900-36	310	170	3	5
Pd-Cz-La 1200-12	Sem conversão	Sem conversão	1	1

Critério: Riscos na geração de N₂O

As emissões de subprodutos como N₂O nas catálises não têm recebido a devida atenção. O N₂O é um gás de efeito estufa e antes de ser liberado na atmosfera deve ser reduzido. Segundo Odaka et al (2000), o envelhecimento térmico não promove a geração de mais N₂O; mas afeta a capacidade do catalisador automotivo em, ao gerá-lo como subproduto das reações químicas que ocorrem devido à passagem das correntes de exaustão por sua superfície e interior, degradá-lo logo após sua formação. Odaka et al. (2000) destacam que o N₂O não só pode afetar o meio ambiente, como um gás de efeito estufa, mas também pode afetar diretamente a saúde humana.

Série CZ

A figura 6 mostra o consumo dos reagentes NO e CO e a formação dos subprodutos N₂ e N₂O. O critério de pontuação toma como referência não os limites legais, mas os resultados obtidos.



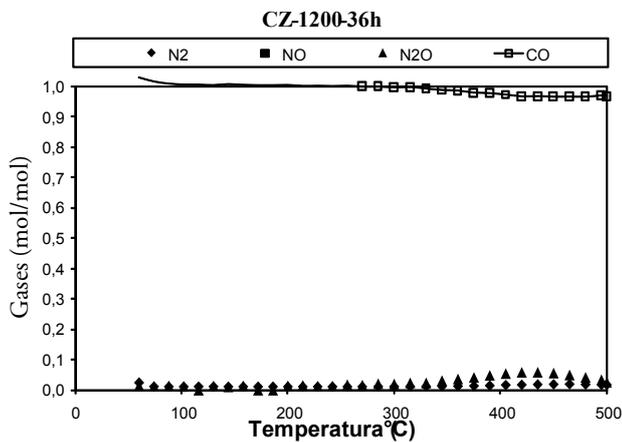


Figura 6. Evolução de CO, NO, N₂O e N₂ para os catalisadores CZ. Fonte: Silva (2009)

Verifica-se que o resultado do catalisador CZ-900-36h em comparação com as outras séries foi bom. Note-se que catalisador CZ-1200-12h não está emitindo N₂O em níveis quantificáveis porque também não está convertendo. As curvas de CO e NO seguem sobrepostas na parte superior do gráfico porque CO e NO não estão sendo consumidos.

Série Pd-CZ

A figura 7 exibe o consumo dos reagentes CO e NO e a formação dos subprodutos. É nítido que a quantidade de N₂O formada por esta série é muito superior à formada pela série CZ. Por isto estes catalisadores receberam as piores pontuações. Exceto o catalisador Pd-CZ-1200-12h que não gerou N₂O, na verdade, por ser inativo para a conversão de tais poluentes (CO e NO).

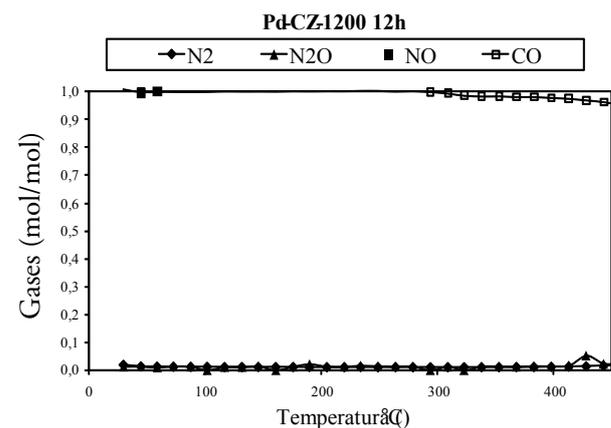
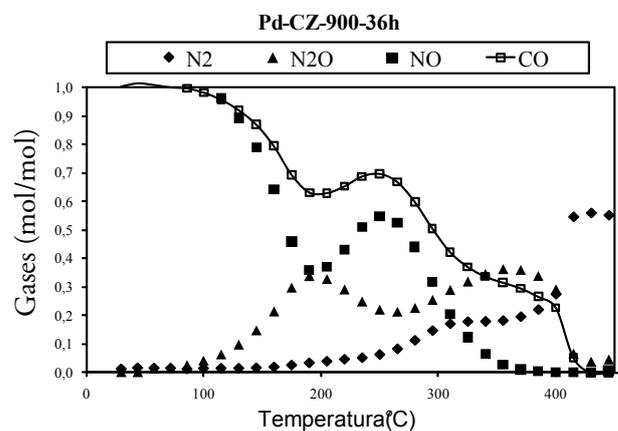
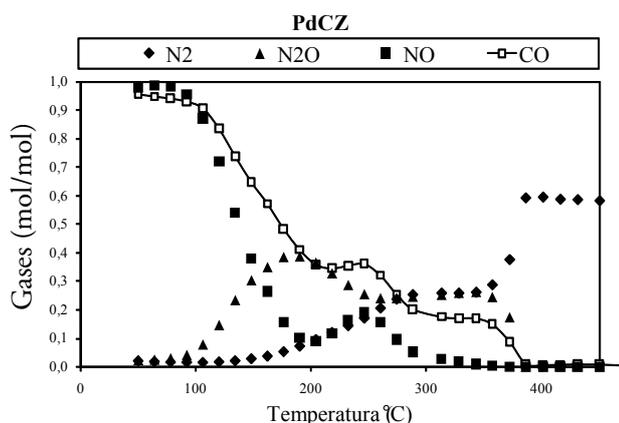
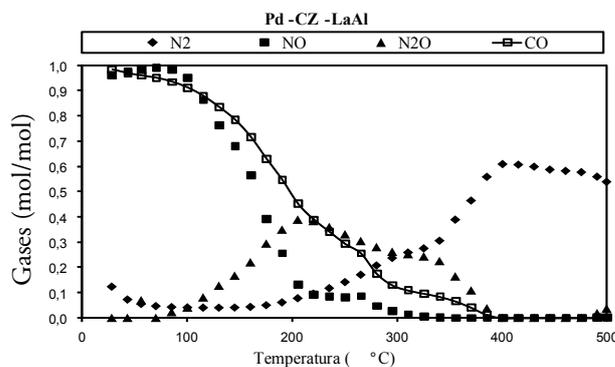


Figura 7. Evolução de CO, NO, N₂O e N₂ para o catalisador Pd-CZ envelhecido em condições estequiométricas a 900°C e 1200°C. Fonte: Silva (2009).

Série Pd-CZ-LaAl

A figura 8 mostra os resultados da série Pd-CZ-LaAl, bastante semelhantes aos da série Pd-CZ. Uma diferença é que o catalisador Pd-CZ-LaAl-1200-12h foi ligeiramente mais ativo que o CZ e Pd-CZ envelhecido nas mesmas condições, liberando assim quantidades um pouco maiores de N₂O, porém não tanto quanto Pd-CZ novo e envelhecido a 900°C 36h.



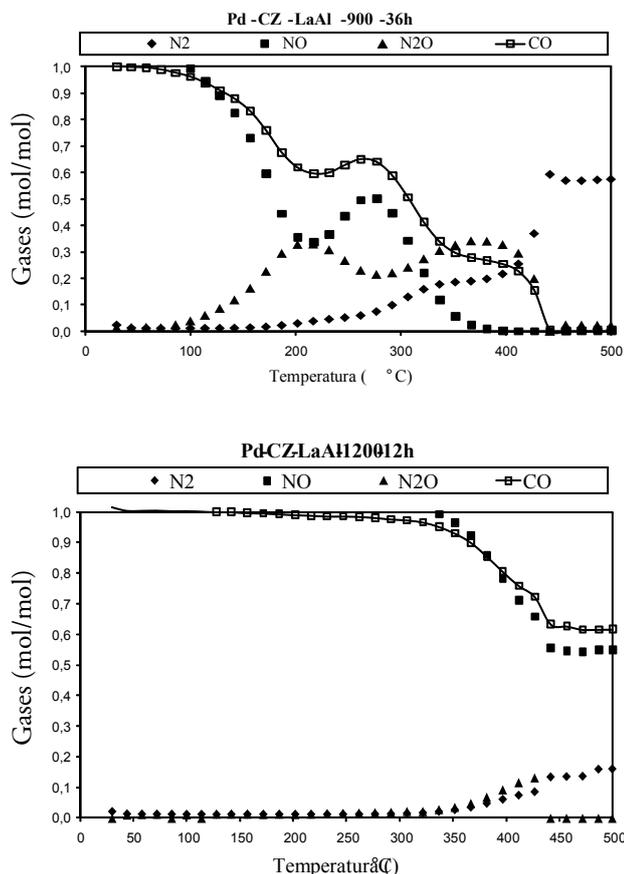


Figura 8. Evolução de CO, NO, N₂O e N₂ para o catalisador Pd-CZ-LaAl envelhecido em condições estequiométricas a 900°C e 1200°C.

A tabela 14 apresenta as atribuições de pontos segundo este critério.

Tabela 14. Critério: Riscos na geração de N₂O

Catalisadores	Pontuação
CZ	5
CZ-900-36h	4
CZ-1200-12h	5
Pd-CZ	2
Pd-CZ-900-36h	2
Pd-CZ-1200-12h	5
Pd-CZ-LaAl	2
Pd-CZ-LaAl-900-36h	2
Pd-CZ-LaAl-1200-12h	5

APLICAÇÃO DA COMPOSIÇÃO PROBABILÍSTICA

Após a determinação de todos os critérios mais importantes do ponto de vista do decisor, foi apli-

cada a técnica de composição probabilística de critérios para o estabelecimento de um *ranking*, conforme pode ser observado nas tabelas 16 a 23.

A computação foi executada com o auxílio do *software* Matlab, devido à complexidade dos cálculos. A figura 16 mostra a pontuação dada a cada catalisador e, associada a esta pontuação, um *rank* derivado da probabilidade de este material ser o preferido. Os *rankings* refletem as probabilidades de, após aplicadas as pontuações aos materiais na escala de Likert, virem a ser efetivamente a melhor opção quando se considera a imprecisão das avaliações.

Na tabela 15 podemos observar que o catalisador Pd-CZ-LaAl-900-36h apresentou o melhor resultado em relação ao critério evolução do tamanho de partícula e os catalisadores envelhecidos a 1200°C por 12h apresentaram os piores resultados. Os materiais novos: CZ, Pd-CZ e Pd-CZ-LaAl receberam pontuação 3 (neutro) para que funcionassem como uma referência de pontuação para os demais materiais.

Tabela 15. *Ranking* da composição probabilística. Critério: Evolução do tamanho de partícula

Catalisador	Pts*	Prob	Rank
CZ	3	0,2698	2°
CZ-900-36h	3	0,2698	2°
CZ-1200-12h	2	0,2068	3°
Pd-CZ	3	0,2698	2°
Pd-CZ-900-36h	3	0,2698	2°
Pd-CZ-1200-12h	2	0,2068	3°
Pd-CZ-LaAl	3	0,2698	2°
Pd-CZ-LaAl-900-36h	4	0,3562	1°
Pd-CZ-LaAl-1200-12h	2	0,2068	3°

Na tabela 16 vê-se que os materiais Pd-CZ e Pd-CZLaAl apresentaram-se no topo da lista de preferências obtendo o primeiro lugar na classificação; já o material Pd-CZ-LaAl apresentou o pior resultado.

Tabela 16. *Ranking* da composição probabilística. Critério: Redutibilidade

Catalisador	Pts*	Prob	Rank
CZ	3	0,2217	3°

CZ-900-36h	4	0,3017	2°
CZ-1200-12h	2	0,1686	4°
Pd-CZ	5	0,4008	1°
Pd-CZ-900-36h	3	0,2217	3°
Pd-CZ-1200-12h	1	0,1350	5°
Pd-CZ-LaAl	5	0,4008	1°
Pd-CZ-LaAl-900-36h	4	0,3017	2°
Pd-CZ-LaAl-1200-12h	3	0,2217	3°

Na tabela 17 vê-se que os materiais novos receberam pontuação 5 (muito bom). Tais pontuações funcionaram como referência para a pontuação dos demais materiais. Se as propriedades texturais dos materiais novos se mantivessem constantes após serem submetidos ao envelhecimento térmico, isto indicaria resistência de tais materiais à temperatura em que foram submetidos; mas não é isto o que acontece. O critério “aumento percentual do diâmetro de poros” é um critério em que os materiais são pontuados tomando-se como referência os materiais antes do envelhecimento térmico, ou seja, em seus estados iniciais. Dos materiais envelhecidos o que apresentou o melhor resultado foi o Pd-CZ-LaAl-900-36h e 1200-12h.

Tabela 17. *Ranking* da composição probabilística. Critério: Aumento percentual do diâmetro de poros

Catalisador	Pts*	Prob	Rank
CZ	5	0,3492	1°
CZ-900-36h	2	0,1430	3°
CZ-1200-12h	1	0,1146	4°
Pd-CZ	5	0,3492	1°
Pd-CZ-900-36h	1	0,1146	4°
Pd-CZ-1200-12h	1	0,1146	4°
Pd-CZ-LaAl	5	0,3492	1°
Pd-CZ-LaAl-900-36h	4	0,2552	2°
Pd-CZ-LaAl-1200-12h	4	0,2552	2°

Na tabela 18, pelo mesmo motivo anterior, os catalisadores novos foram considerados como referência. Dentre os materiais envelhecidos, o que apresentou o melhor resultado nesse critério foi o Pd-CZ-LaAl-900-36h.

Tabela 18. *Ranking* da composição probabilística. Critério: Queda da área superficial específica

Catalisador	Pts*	Prob	Rank
CZ	5	0,3915	1°
CZ-900-36h	1	0,1404	4°
CZ-1200-12h	1	0,1404	4°
Pd-CZ	5	0,3915	1°
Pd-CZ-900-36h	1	0,1404	4°
Pd-CZ-1200-12h	1	0,1404	4°
Pd-CZ-LaAl	5	0,3915	1°
Pd-CZ-LaAl-900-36h	4	0,2995	2°
Pd-CZ-LaAl-1200-12h	2	0,1750	3°

Na tabela 19 os materiais que apresentaram a melhor conversão de CO em presença de propano foram Pd-CZ e Pd-CZ-LaAl novos e envelhecidos a 900°C por 36h. O pior resultado foi o do catalisador Pd-CZ-1200-12h. Na conversão de propano em presença de CO, o melhor material foi o Pd-CZ-900-36h.

Tabela 19. Composição probabilística. Critério: Conversões simultâneas de CO e propano

Catalisador	Pts CO	Prob./ Rank	Pts Propano	Prob./ Rank
CZ	2	0,1290/4°	1	0,2500/3°
CZ-900-36h	3	0,1701/3°	1	0,2500/3°
CZ-1200-12h	3	0,1701/3°	1	0,2500/3°
Pd-CZ	5	0,3306/1°	1	0,2500/3°
Pd-CZ-900-36h	5	0,3306/1°	3	0,3856/1°
Pd-CZ-1200-12h	1	0,1033/5°	1	0,2500/3°
Pd-CZ-LaAl	5	0,3306/1°	1	0,2500/3°
Pd-CZ-LaAl-900-36h	5	0,3306/1°	1	0,2500/3°
Pd-CZ-LaAl-1200-12h	4	0,2301/2°	2	0,3093/2°

Na tabela 20 o catalisador que apresentou o melhor resultado na conversão de CO em presença de NO foram os catalisadores Pd-CZ e Pd-CZ-LaAl; já para conversão de NO em presença de CO o melhor resultado ficou com os catalisadores Pd-CZ e Pd-CZ-LaAl novos e envelhecidos a 900°C por 36h.

Tabela 20. Composição probabilística. Critério: Conversões simultâneas de CO e NO

Catalisador	Pts CO	Prob./ Rank	Pts Propano	Prob./ Rank
CZ	2	0,2074/4°	2	0,1750/2°
CZ-900-36h	2	0,2074/4°	2	0,1750/2°
CZ-1200-12h	1	0,1664/5°	1	0,1404/3°
Pd-CZ	5	0,4474/1°	5	0,3915/1°
Pd-CZ-900-36h	4	0,3517/2°	5	0,3915/1°
Pd-CZ-1200-12h	1	0,1664/5°	1	0,1404/3°
Pd-CZ-LaAl	5	0,4474/1°	5	0,3915/1°
Pd-CZ-LaAl-900-36h	3	0,2684/3°	5	0,3915/1°
Pd-CZ-LaAl-1200-12h	1	0,1664/5°	1	0,1404/3°

Na tabela 21, em relação aos riscos na geração de N₂O os melhores catalisadores foram o CZ, CZ-1200-12h, Pd-CZ-1200-12h e Pd-CZ-LaAl-1200-12h. Porém, embora os catalisadores envelhecidos a 1200°C por 12h tenham apresentado baixas emissões de N₂O, isto não seria o indicativo potencial de serem os melhores catalisadores; visto que tais catalisadores não estão gerando N₂O, pois também não estão favorecendo as reações catalíticas de conversão.

Tabela 21. Ranking estabelecido através da composição probabilística. Critério: Riscos na geração de N₂O

Catalisador	Pts*	Prob	Rank
CZ	5	0,3421	1°
CZ-900-36h	4	0,2479	2°
CZ-1200-12h	5	0,3421	1°
Pd-CZ	2	0,1374	3°
Pd-CZ-900-36h	2	0,1374	3°
Pd-CZ-1200-12h	5	0,3421	1°
Pd-CZ-LaAl	2	0,1374	3°
Pd-CZ-LaAl-900-36h	2	0,1374	3°
Pd-CZ-LaAl-1200-12h	5	0,3421	1°

Na tabela 22 estão apresentados os escores e postos finais. Os postos são os colocados na ordem decrescente; para facilitar a análise dos dados, destacando aquele material que obteve a maior probabilidade de ser o escolhido. Para cada catalisador foi calculado um posto em cada um dos critérios estabelecidos.

O escore final é a raiz nona do produto de cada um dos escores, ou probabilidades de ser a escolha preferida, obtidos para cada catalisador em cada um dos critérios estabelecidos.

Tabela 22. Escores e postos finais.

Catalisador	Escore	Rank
CZ	0,2458	3°
CZ-900-36h	0,2045	6°
CZ-1200-12h	0,1792	7°
Pd-CZ	0,3137	1°
Pd-CZ-900-36h	0,2366	4°
Pd-CZ-1200-12h	0,1654	8°
Pd-CZ-LaAl	0,3137	1°
Pd-CZ-LaAl-900-36h	0,2776	2°
Pd-CZ-LaAl-1200-12h	0,2198	5°

Na figura 9 podemos observar a classificação global dos catalisadores, após a aplicação da composição probabilística.

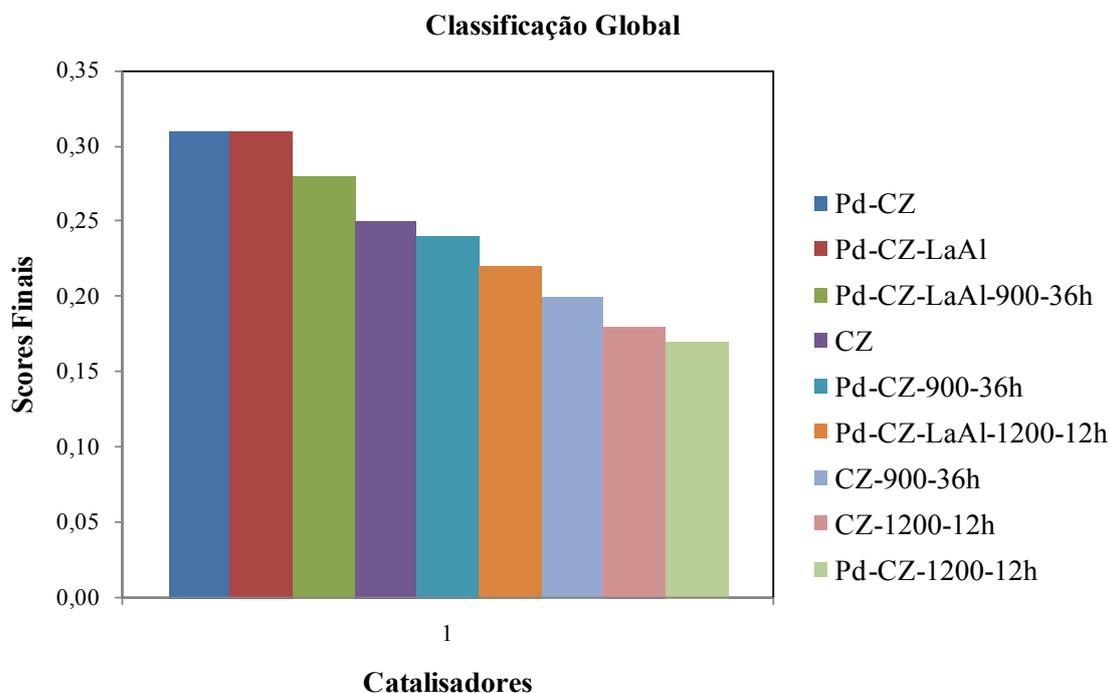


Figura 9. Classificação global dos catalisadores quanto à melhor resistência térmica e desempenho catalítico.

CONCLUSÃO

Foram analisados os resultados obtidos por Silva (2009) em relação a três séries de catalisadores: CZ, Pd-CZ e Pd-CZ-LaAl. Cada série é constituída pelo catalisador novo e por seus derivados respectivamente envelhecidos a 900°C por 36h e 1200°C por 12h.

Todos os catalisadores novos e envelhecidos receberam pontuações para cada um dos sete critérios escolhidos:

1. Queda na área superficial específica dos materiais envelhecidos em relação aos novos;
2. Aumento percentual do diâmetro de poros;
3. Evolução do tamanho de partícula com a temperatura;
4. Conversão simultânea de CO e propano;
5. Conversão simultânea de CO e NO;
6. Redutibilidade;
7. Seletividade na geração de N_2O .

Todos estes critérios são funções da temperatura de envelhecimento. Com base nas avaliações iniciais foi possível, a seguir, considerar as preferências segundo cada critério probabilisticamente e calcular escores globais de preferência.

Diferentemente dos métodos usuais, onde se busca correlacionar a determinação de prefe-

rências tanto entre as alternativas segundo cada critério, quanto entre os próprios critérios com o intuito de se chegar a uma preferência global; foi aplicado o método de Sant'Anna (2002a) que não torna imprescindível a determinação das mesmas, lidando com as incertezas através do cálculo de probabilidades.

A base deste estudo foi a modelagem das perturbações aleatórias que são contidas nas indicações de preferência. Todos os catalisadores foram classificados inicialmente dentro de cada critério, de acordo com a escala de Likert de 1 a 5, onde:

1. Muito ruim;
2. Ruim;
3. Neutro;
4. Bom;
5. Muito bom.

Como essa classificação está sujeita a imprecisões, o cálculo da probabilidade de cada opção foi efetuado maximizando-se e minimizando-se a preferência. Assim foi calculada para cada uma das opções a chance de ser a melhor. Foi considerado que cada valor observado é uma estimativa do ponto médio de uma distribuição de probabilidades e o mesmo está sujeito a variações; esta é a idéia chave da sistemática de aleatorização de

postos. A própria amplitude observada foi utilizada como estimativa para a amplitude da distribuição dos erros de cada classificação, segundo os critérios.

De acordo com o estudo proposto por este trabalho pôde-se concluir que em termos globais, envolvendo todos os critérios e considerando-se a imprecisão das avaliações:

1. Dentre os catalisadores novos, os melhores foram Pd-CZ e o Pd-CZ-LaAl.
2. Dentre os catalisadores envelhecidos a 900°C por 36h o melhor foi o Pd-CZ-LaAl- 900-36h.
3. Dentre os catalisadores envelhecidos a 1200°C por 12h os melhor foi o Pd-CZ-LaAl-1200-12h.

Este resultado está de acordo com o obtido em Silva (2009).

REFERÊNCIAS

- Abreu, R. V.; Sant'anna, A. P. Um instrumento para avaliação das igrejas cristãs. *Relatórios de Pesquisa em Engenharia de Produção*, v. 7, n. 9, 2007.
- ALMEIDA, R. G.; Sant'Anna, A. P. Composição probabilística na avaliação do risco de operadoras de planos de assistência à Saúde. *Risco e Seguro*, v.5, p. 1-34, 2010.
- Banna E Costa, C. A. Processo de apoio à decisão: actores e acções; estruturação e avaliação. *Publicação CESUR*, v. 618, 31 p., 1993.
- Banna E Costa, C. A.; Vansnick, J. Uma nova abordagem ao problema da construção de uma função de valor cardinal: MACBETH. *Investigação Operacional*, v. 15, p. 15-35, 1995.
- Biggerson, H.; Boutonnet, M.; Jaras, S.; Ericsson, L. Deactivation and regeneration of spent three-way automotive exhaust gas catalysts (TWC). *Topics in Catalysis* 30-31, 2004.
- Dutt-Ross, S.; Sant'anna, A. P.; Ribeiro, R. O. A. Ranking De Municípios para Políticas Públicas de Educação: Comparação entre Avaliações Multicritério a partir do IDH. *Pesquisa Operacional para o Desenvolvimento*, v. 2, p. 156-169, 2010.
- Gomes, L. F. A. M.; Araya, M. C. G.; Carignano, C. *Tomada de Decisão em Cenários Complexos*. Rio de Janeiro: Pioneira, 168p, 2004.
- Likert, R. A Technique for the Measurement of Attitudes, *Archives of Psychology*, v. 140, p. 1-55, 1932.
- Lootsma, F. A. Scale sensitivity in the Multiplicative AHP and SMART, *Journal of Multi-Criteria Decision Analysis*, v. 2, n. 2, p. 87-110. 1993.
- Mello, J. C. C. B. S.; Gomes, E. G.; Leta, F. R.; Pessolani, R. B. V. Conceitos básicos do apoio multicritério à decisão e sua aplicação no projeto aerodesign. *Engevista*, v. 5, n. 8, p. 22-35, 2003.
- Odaka, M.; Koike, N.; Suzuki, H. Influence of catalyst deactivation on N₂O emissions from automobiles. *Chemosphere-Global Change Science*, v. 2, p.413-423. 2000.
- Roy, B. Classement et choice en presence de points de vue multiple (la methode Electre), *Revue Française d'Automatique Information et Recherche Operationelle*, v.8, p. 57-75, 1968.
- Roy, B. *Méthodologie multicritère d'aide à la décision*. Paris: Economica, 423p, 1985.
- Roy, B. ; Bouyssou, D. *Aide multicritère à la décision : Méthods et Cas*. Economica: Paris, 1993.
- Saaty, T. L. A Scaling for priorities in hierarchical structures, *Journal of Mathematical Psychology*, v.15, p. 234-281, 1977.
- Sant'anna, A. P. Aleatorização e composição de medidas de preferência. *Pesquisa Operacional*, v. 22, n. 1, p. 87-103, 2002a.
- Sant'anna, A. P. Data envelopment analysis of randomized ranks. *Pesquisa Operacional*, v. 22, n. 2, p. 203-215, 2002b.
- Sant'Anna, A. P. Uma estrutura para análise da composição de preferências. *Relatórios de Pesquisa em Engenharia de Produção*, v. 4, n. 6, 2004.

Sant'Anna, A. P. Composição probabilística de critérios na avaliação de cursos. *Revista Brasileira de Pós-Graduação*. v. 2, n. 3, p. 40-54, 2005.

Sant'Anna, A. P. A Probabilistic Approach to the Evaluation and Combination of Preferences, in Abraham, A., Hassanien, A. E. & Snasel, V. *Foundations of Computational Intelligence*, v. 5, p. 107/125, 2009.

Sant'anna, A. P.; Ribeiro, R. O. A. Statistical modeling and probabilistic composition in the prediction of the customer lifetime value. *Benchmarking: an International Journal*. v. 16, n. 3, p. 335-350, 2009.

Sant'anna, L. A. F. P.; Sant'anna, A. P. A probabilistic approach to evaluate the exploitation of the geographic situation of hydroelectric plants. *Energy Policy*. v. 36, n. 7, p. 2320-2329, 2008.

Sant'anna, A. P.; Barboza, E. U.; MELLO, J. C. C. B. S. Classification of the teams in the Brazilian Soccer Championship by probabilistic criteria composition. *Soccer and Society*, v. 11, p. 261-276, 2010.

Silva, D. C. Estudo da desativação térmica de catalisadores à base de óxidos mistos de cério e zircônio. 2009.135f. Dissertação de mestrado. Universidade do Estado do Rio de Janeiro.