

Determinação de Parâmetros Geométricos de Catalisadores Automotivos Novos e Usados por Análise de Imagens

Karen Soares Augusto

Bolsista de Iniciação Científica, Engenharia Química, UERJ

Otávio da Fonseca Martins Gomes

Orientador, Engenheiro Químico, D. Sc.

Resumo

Os catalisadores automotivos aceleram a conversão dos poluentes gases veiculares em compostos menos prejudiciais. Todavia, o desempenho dos catalisadores diminui em função de seu uso, em um fenômeno chamado desativação. A caracterização microestrutural dos catalisadores automotivos contribui para uma melhor compreensão do fenômeno da desativação, assim como, de suas implicações na emissão de gases veiculares.

O presente trabalho propõe uma metodologia para medição de parâmetros geométricos de catalisadores automotivos novos e usados, através de microscopia eletrônica de varredura e análise digital de imagens. A metodologia emprega rotinas automáticas de análise de imagens para medir, em cada célula (seção de canal do catalisador), a área de *washcoat*, a área total da célula, a área aberta e o perímetro de *washcoat* exposto aos gases de escape. A partir dessas medidas, são calculados a área frontal aberta, a área geométrica superficial e o diâmetro hidráulico. A metodologia foi testada com três amostras de catalisadores comerciais de um mesmo fabricante, uma nova e duas usadas, e mostrou-se efetiva para a medição dos parâmetros geométricos e da distribuição de *washcoat*.

1. Introdução

Os motores dos automóveis geram na sua exaustão uma mistura complexa de poluentes constituída principalmente por monóxido e dióxido de carbono, óxidos de nitrogênio, hidrocarbonetos e dióxido de enxofre. Esses gases liberados em alta concentração são prejudiciais, principalmente nas grandes cidades. Visando minimizar essas emissões veiculares, são utilizados os catalisadores automotivos.

Os catalisadores automotivos são constituídos por um bloco monolítico em forma de colméia, contendo canais com seção de aproximadamente 1 mm^2 , por onde passam os gases de exaustão. Em geral, este bloco é composto por um material cerâmico, a cordierita ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$), que tem a função principal de expor o catalisador ativo aos gases de escape. Além disso, este material deve suportar severas condições de funcionamento, tais como rápidas mudanças de temperaturas, pulsações do gás, choques, entre outras.

Os canais do bloco de cordierita são recobertos por uma camada chamada *washcoat*, que é onde a atividade catalítica, de fato, ocorre. O *washcoat* é composto, de um modo geral, pela alumina (Al_2O_3) porosa, de alta superfície específica, contendo pequenas partículas de platina, paládio e ródio. Esses elementos ativos dispersos na *washcoat* são os maiores responsáveis pelo efeito catalítico. Além destes elementos, também são adicionados CeO_2 e ZrO_2 , que fornecem oxigênio de sua própria rede cristalina para a mistura quando esta se

encontra pobre em oxigênio, e lantânio e bário, que possuem a função de capturar os contaminantes que possam vir a prejudicar o desempenho do catalisador (Zotin et al., 2005).

A quantificação do *washcoat* é normalmente feita através da pesagem do bloco de cordierita antes e após a sua aplicação (Plummer, Jr. et al., 1999). No entanto, não é possível, na prática, remover preferencialmente o *washcoat* do substrato em catalisadores usados. Além disso, esta pesagem fornece apenas um resultado global, nada dizendo a respeito da distribuição e estado de *washcoat*.

A estrutura dos catalisadores automotivos é caracterizada por alguns parâmetros geométricos (Roy et al., 2004; Gulati, 2006). Sabendo-se que o desempenho do catalisador diminui em função de seu uso, diversos aspectos estruturais contribuem para uma melhor compreensão do fenômeno da desativação. Assim, a espessura das paredes, o número de canais por seção reta (densidade de células), a área frontal aberta (*open frontal area* – OFA), a área superficial geométrica (*geometric surface area* – GSA) e o diâmetro hidráulico (D_h) são parâmetros geométricos que influenciam o desempenho e a durabilidade do catalisador.

Plummer, Jr. et al. (1999) desenvolveram uma metodologia para medição do *washcoat* baseada em microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectrometria de dispersão de energia de raios X (EDS) e análise digital de imagens. Esta metodologia utiliza o mapeamento de raios X de Si e Al para, respectivamente, gerar imagens da cordierita e do catalisador (cordierita + *washcoat*). A diferença entre estas imagens resulta em uma imagem do *washcoat*, que é então analisada de modo interativo por um operador humano. Contudo, até pouco tempo atrás, a aquisição de mapas de raios X com resolução e qualidade suficientes para análise de imagens era um procedimento muito lento (mais de 30 min por imagem), o que, na prática, tornava a metodologia inviável.

Recentemente, foram lançados no mercado novos detetores de EDS, baseados na tecnologia de SDD (Microscopy and Analysis, 2008), capazes de obter taxas de contagem pelo menos 10x mais altas com a mesma resolução dos detetores de EDS de SiLi. Deste modo, a utilização de análise de imagens de mapeamento de raios X tem despertado grande interesse.

O presente trabalho propõe uma metodologia para medição de parâmetros geométricos de catalisadores automotivos novos e usados. A metodologia consiste na aquisição de imagens em MEV e na conseguinte análise destas imagens, através de rotinas automáticas, visando à quantificação de *washcoat* em cada célula e à determinação dos parâmetros OFA, GSA e D_h .

2. Materiais e Métodos

2.1. Amostras

As amostras apresentadas são de três catalisadores automotivos comerciais do mesmo fabricante, um novo (amostra A) e dois exaustos (amostras B e C) que foram usados sob diferentes condições. Os catalisadores usados foram ensaiados em um banco de provas que visa simular o envelhecimento sofrido por um catalisador no decorrer de seu uso. Maiores detalhes acerca destes ensaios podem ser obtidos em Zotin et al. (2005). A Figura 1 mostra imagens típicas adquiridas ao MEV das amostras.

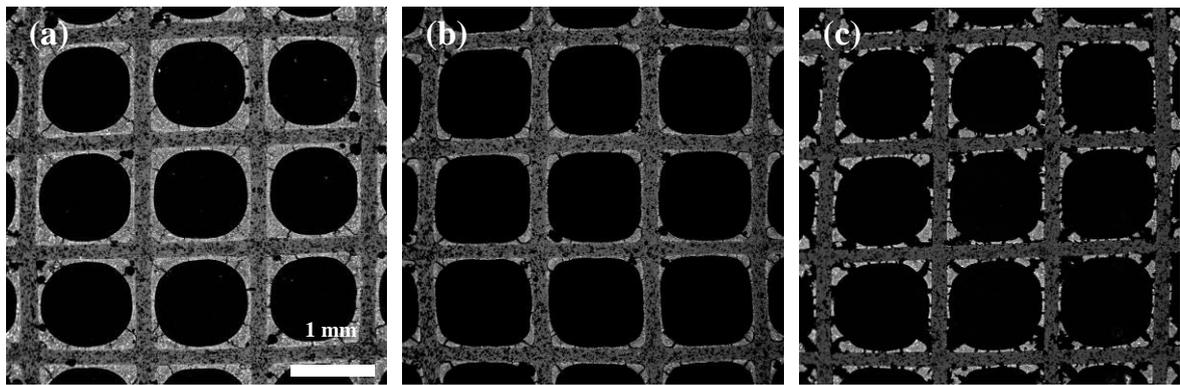


Figura 1. Imagens de elétrons retro-espalhados das amostras: (a) A, (b) B, e (c) C.

2.2. Preparação de amostras

Os conversores catalíticos foram abertos em um torno para a retirada dos blocos dos catalisadores. Em seguida, seccionou-se cada catalisador, longitudinalmente, em 4 partes iguais. Uma destas partes foi então serrada, perpendicularmente aos canais, de modo a gerar três seções de cerca de 2 cm de espessura: uma seção na entrada do fluxo de gás, uma seção na região intermediária e uma na saída do catalisador.

Estas seções foram embutidas em resina epóxi, lixadas e polidas de acordo com o protocolo CETEM IT2008-012-00 (Gomes & Augusto, 2008). Por fim, os corpos de prova foram recobertos com carbono, com o metalizador Bal-Tec SCD 005, para tornarem-se condutores, adequados à análise ao MEV.

2.2. Aquisição de Imagens ao MEV

O microscópio utilizado foi um FEI Quanta 400 equipado com um sistema EDS Bruker XFlash 4030. Com o intuito de otimizar o processo, testou-se 4 tempos de aquisição de imagens. Foram adquiridas imagens de elétrons retro-espalhados (BSE) e mapeamentos de raios X de Si e Al com tempos de aquisição de 1, 2, 4 e 8 min, sempre com 32x de aumento e distância de trabalho de 20 mm. A Figura 2 mostra imagens típicas de mapeamento de raios X e de BSE de um campo da amostra A.

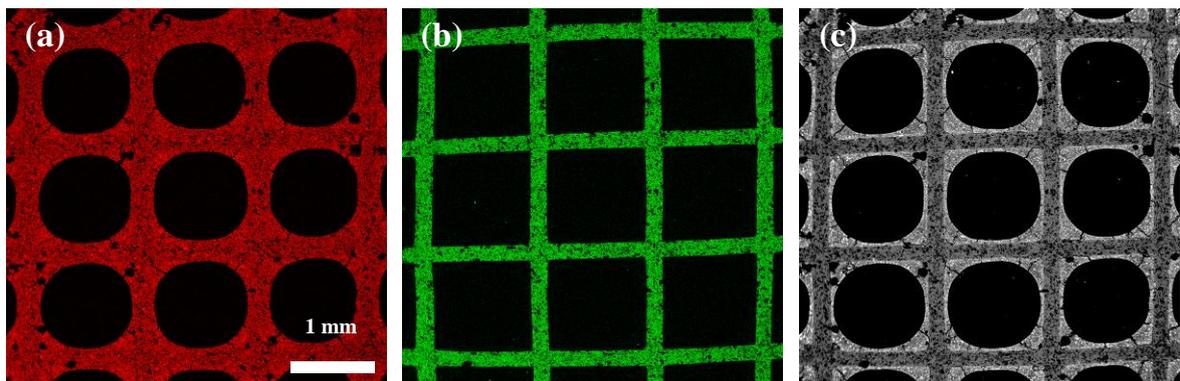


Figura 2. Imagens de um campo da amostra A, com 8 min de aquisição: (a) Al, (b) Si, (c) BSE.

2.3. Processamento e Análise de Imagens

A medição da área de *washcoat* (A_w) e da área total (A_c) de cada célula foi realizada a partir das imagens de mapeamento de raios X de Si e Al, através de uma rotina automática implementada em ambiente Matlab, de acordo com a seguinte seqüência de processamento e análise:

- a) filtragem por filtro mediana 3x3;
- b) segmentação da cordierita e do catalisador, através da binarização dos pixels com valor diferente de 0, nas imagens de Si e Al, respectivamente;
- c) pós-processamento lógico-morfológico para preenchimento de buracos e eliminação de objetos espúrios;
- d) subtração das imagens processadas de Si e Al para a determinação do *washcoat*;
- e) esqueletonização (Gonzalez & Woods, 2002) da imagem processada de Si para obtenção das células;

Já a área aberta (A_a) e o perímetro de *washcoat* (P_w) de cada célula foram medidos na imagem de BSE, através de uma rotina automática no Matlab, de acordo com a seguinte seqüência de processamento e análise:

- a) segmentação do catalisador, através de limiarização com um limiar fixo de 10;
- b) pós-processamento lógico-morfológico para preenchimento de buracos e eliminação de objetos espúrios;
- c) medição de A_a e P_w de cada célula.

Com os valores obtidos, os parâmetros OFA, GSA e D_h , foram calculados conforme as equações abaixo.

$$OFA = \Sigma A_a / \Sigma A_c \quad (1)$$

$$GSA = \Sigma P_w / \Sigma A_c \quad (2)$$

$$D_h = 4 \times OFA / GSA \quad (3)$$

onde ΣA_a e ΣA_c correspondem, respectivamente, à soma das áreas abertas e das áreas totais das células analisadas; e ΣP_w é a soma dos perímetros de *washcoat* das células.

3. Resultados e Discussão

A Figura 3 apresenta os resultados obtidos, com diferentes tempos de aquisição de imagens, na medição da área de *washcoat* (A_w) de cada célula em campos das amostras A, B e C. Como pode ser visto, as medidas foram semelhantes nos tempos de 2, 4 e 8 min. Entretanto, nota-se uma diferença significativa entre os resultados obtidos com 1 min e os demais: de até 7% na amostra A; 6% na amostra B; e 19% na amostra C. Isso indica que a metodologia proposta é eficaz para a medição das áreas de *washcoat* com um tempo de aquisição de imagens de mapeamento de raios X igual ou superior a 2 min.

A Figura 4 mostra os resultados obtidos, com diferentes tempos de aquisição de imagem, na medição dos perímetros de *washcoat* (P_w) em cada célula, em campos das amostras A, B e C. Como pode ser claramente observado, os resultados foram similares para todos os tempos de aquisição. À exceção de algumas células medidas em imagens de 1 min, os valores obtidos foram praticamente iguais. Desta forma, assim como no caso

das imagens de mapeamento de raios X, recomenda-se um tempo de pelo menos 2 min para aquisição da imagem de BSE.

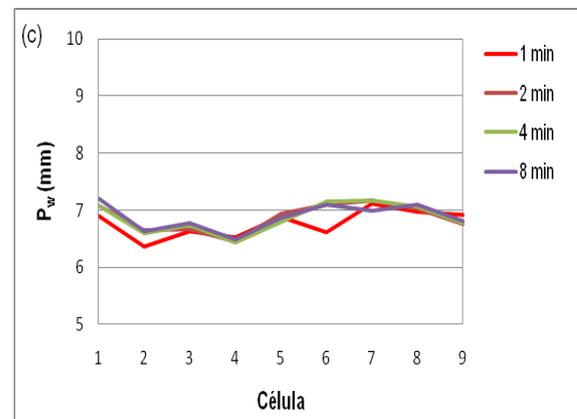
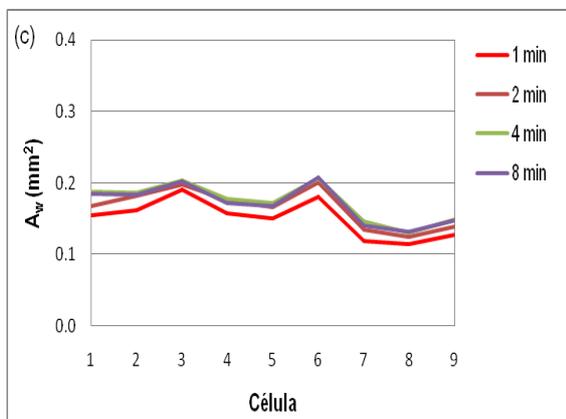
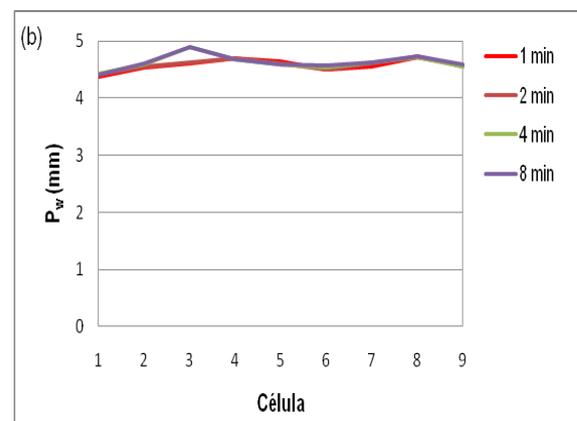
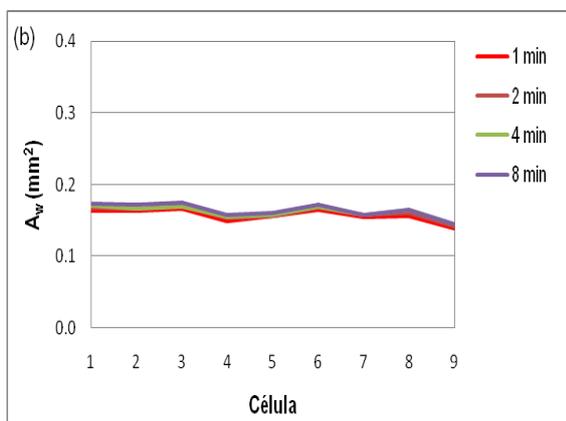
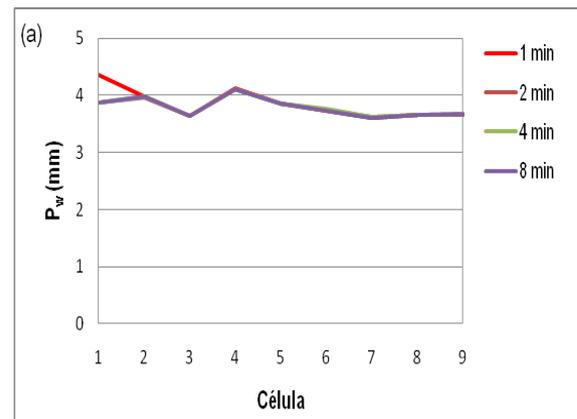
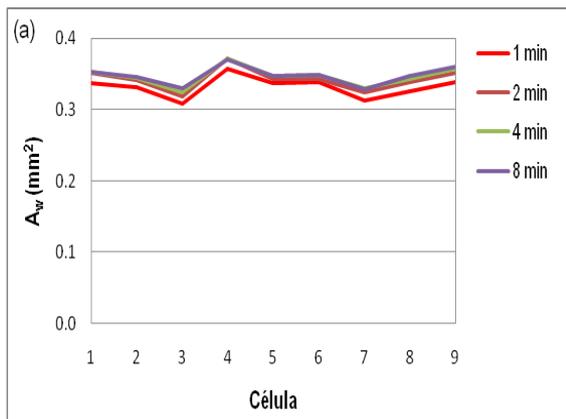


Figura 3. Área de *washcoat* (A_w) em cada célula para diferentes tempos de aquisição: (a) amostra A; (b) amostra B; (c) amostra C.

Figura 4. Perímetro de *washcoat* (P_w) em cada célula para diferentes tempos de aquisição: (a) amostra A; (b) amostra B; (c) amostra C.

A medição dos perímetros de *washcoat* a partir de imagens de mapeamento de raios X foi testada em trabalhos anteriores de Augusto e Gomes (2009a e 2009b) e mostrou-se inadequada. Isto se deve à maior sensibilidade da medição de perímetro aos ruídos deste tipo de imagem. De fato, as imagens de mapeamento de raios X são geralmente bastante ruidosas.

Quanto à medição de A_a , a variação dos resultados em relação aos diferentes tempos de aquisição de imagem ficou abaixo de 2%.

Assim, a partir das medidas realizadas nas imagens adquiridas concomitantemente em 2 min, os parâmetros geométricos foram calculados. A Tabela 1 mostra os resultados de OFA, GSA e D_h , além da distribuição de washcoat, medidos em campos das amostras A, B e C.

Tabela 1. OFA, GSA, D_h e distribuição de washcoat medidos em conjuntos de imagens adquiridos em 2 min.

Amostra	OFA (%)	GSA (mm^{-1})	D_h (mm)	Washcoat (mm^2)		
				Média	Desvio Padrão	Coefficiente de variação
A	0,5355	2,174	0,9853	0,3428	0,0152	4,44%
B	0,6623	2,769	0,9569	0,1604	0,0091	5,70%
C	0,6661	4,008	0,6648	0,1654	0,0273	16,5%

Os resultados mostram a diminuição da área de washcoat nas seções dos catalisadores usados (amostras B e C). Isso corresponde a uma redução do volume de washcoat, que pode ter sido causada tanto por sinterização e diminuição da porosidade (desativação térmica), quanto por perda de massa de washcoat (desativação mecânica), ou ainda por ambas.

A amostra C apresentou uma grande variação na quantidade de washcoat por célula (16,5%) quando comparada às amostras A e B (4,44 e 5,70%, respectivamente). Como pode ser visto na Figura 1c, esse catalisador sofreu grande perda de washcoat, o que justifica sua menor uniformidade.

Por outro lado, a amostra B, apesar do menor volume de washcoat, apresentou uma distribuição relativamente uniforme (5,70%), similar à da amostra A (4,44%). Como pode ser visto na Figura 1b, o washcoat desse catalisador não se encontra fragmentado como o da amostra C. Neste caso, a perda de volume foi provavelmente devida à desativação térmica.

4. Conclusões

Foi desenvolvida uma metodologia para medição de parâmetros geométricos de catalisadores automotivos novos e usados. A metodologia foi otimizada para trabalhar com um conjunto de imagens adquirido ao MEV em apenas 2 min.

A metodologia proposta mostrou-se efetiva para a medição da área frontal aberta, da área geométrica superficial, do diâmetro hidráulico e da distribuição de washcoat tanto em catalisadores novos, quanto em catalisadores usados.

5. Agradecimentos

Ao CNPq, pela bolsa de iniciação científica, e ao orientador Otávio, pela sua dedicação.

6. Referências Bibliográficas

Advertorial Feature: Large-Area Silicon Drift Detectors for Energy-Dispersive X-Ray Spectrometry. In: **Microscopy and Analysis**. 2008. Disponível em: <<http://www.microscopy-analysis.com/features/large-area-silicon-drift-detectors-energy-dispersive-x-ray-spectrometry?c=electron>>. Acessado em: 03 mar. 2009.

AUGUSTO, K.S.; GOMES, O.D.M. Caracterização Quantitativa de Catalisadores Automotivos. In: XVII Jornada de Iniciação Científica - CETEM, 2009, Rio de Janeiro. XVII Jornada de Iniciação Científica - CETEM. Rio de Janeiro: CETEM, 2009a. p. 213-219.

AUGUSTO, K.S.; GOMES, O.D.M. Measurement of Automotive Catalyst Washcoat. In: XXII Congresso da Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise, 2009, Belo Horizonte. Anais do XXII Congresso da Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise, 2009b. v. 1.

GOMES, O.D.M.; AUGUSTO, K.S. Protocolo de preparação de seções polidas de catalisadores automotivos. IT2008-012-00. Centro de Tecnologia Mineral, 2008.

GONZALEZ, R.C.; WOODS, R.E. **Digital Image Processing**. 2. ed. Upper Saddle River: Prentice-Hall, 2002.

GULATI, S.T. Ceramic Catalyst Supports for Gasoline Fuel. In: CYBULSKI, A. & MOULIJN, J.A. (Eds). **Structured Catalysts and Reactors**. 2 ed. Boca Raton, FL: CRC Press, 2006, p. 21-70.

PLUMMER, Jr., H.K.; BAIRD, R.J.; HAMMERLE, R.H.; ADAMCZYK, A.A.; PAKKO, J.D. Measurement of Automotive Catalyst Washcoat Loading Parameters by Microscopy Techniques. **Microscopy and Microanalysis**, v. 5, p. 267-281, 1999.

ROY, S.; HEIBEL, A.K.; LIU, W.; BOGER, T. Design of monolithic catalysts for multiphase reactions. **Chemical Engineering Science**, v. 59, p. 957-966, 2004.

ZOTIN, F.M.Z.; GOMES, O.D.M.; OLIVEIRA, C.H.O.; ALCOVER-NETO, A; CARDOSO, M.J.B. Automotive catalyst deactivation: Case studies. **Catalysis Today**, v. 107, p. 157-167, 2005.