

Caracterização Microestrutural Qualitativa de Catalisadores Automotivos

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 apresenta uma metodologia de caracterização microestrutural qualitativa, baseada em microscopia eletrônica de varredura e microanálise por espectrometria de raios X. São apresentados os resultados da caracterização de três catalisadores automotivos comerciais de um mesmo fabricante, um novo e dois usados, mostrando que a metodologia empregada é viável para a caracterização de catalisadores novos e usados. Aspectos microestruturais relevantes para o estudo do fenômeno da desativação podem ser analisados por esta metodologia.

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.

Nas últimas décadas, leis governamentais rígidas estabelecendo prazos para a redução das emissões veiculares promoveram e vêm promovendo o desenvolvimento dos catalisadores automotivos. Tendo em vista sua importância ambiental e econômica, os catalisadores automotivos configuram a maior aplicação de catalisadores heterogêneos do mundo (Zotin et al., 2005).

Estruturalmente, os catalisadores automotivos são construídos por um bloco em forma de colméia (Figura 1), contendo canais, com seção de aproximadamente 1 mm², por onde passam os gases de exaustão do motor do veículo. Em geral, este bloco é composto por um material cerâmico, a cordierita (2MgO.2Al₂O₃.5SiO₂), que tem a função primária de expor o catalisador ativo aos gases de exaustão. Além disso, ele deve suportar severas condições de funcionamento, como rápidas mudanças de temperatura, pulsações do gás, choques etc.

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 modo geral, por alumina (Al₂O₃) porosa, de alta superfície específica, contendo pequenas partículas de elementos ativos, tais como platina, paládio e ródio, que são os

maiores responsáveis pelo efeito catalítico. Além destes, o *washcoat* contém óxidos mistos de cério e zircônio, que têm a função de fornecer oxigênio (O_2) da sua própria rede cristalina para as reações químicas quando a mistura de gases estiver pobre em oxigênio. Outros elementos também são adicionados ao *washcoat*, como lantânio e bário, que servem para capturar os contaminantes.

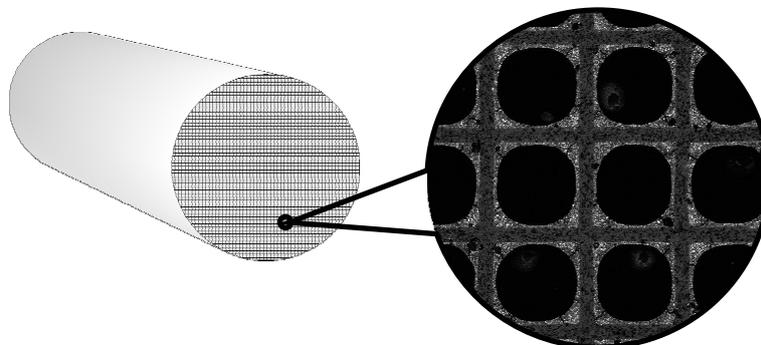


Figura 1. Ilustração da parte frontal de um catalisador.

O desempenho dos catalisadores automotivos diminui em função de seu uso. Este fenômeno, chamado de envelhecimento ou desativação, é inerente a todos os catalisadores utilizados em processos químicos. No caso dos catalisadores automotivos, a redução de atividade catalítica é um processo complexo que envolve várias modalidades de desativação, podendo ser de natureza térmica, química e mecânica. Fatores simultâneos como o elevado fluxo de gases, a alta temperatura de operação, a exposição contínua a contaminantes e os choques eventuais, muitas vezes intensos, em sua estrutura, são possíveis causas da desativação dos catalisadores automotivos.

A caracterização microestrutural dos catalisadores automotivos pode contribuir para uma melhor compreensão do fenômeno da desativação, assim como, de suas implicações na emissão de gases veiculares.

O presente trabalho apresenta uma metodologia de caracterização qualitativa baseada em microscopia eletrônica de varredura e microanálise por espectrometria de raios X. Esta metodologia foi empregada no estudo de catalisadores automotivos comerciais novos e usados, visando mostrar a microestrutura do sistema catalítico automotivo e identificar possíveis causas de sua desativação.

2. Materiais e Métodos

2.1. Amostras

Foram estudadas mais de duas dezenas de amostras de catalisadores automotivos comerciais novos e usados de diversos fabricantes. Contudo, devido à necessidade de sigilo comercial, são mostrados neste trabalho os resultados referentes a apenas três 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).

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 1 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 a preparação metalográfica convencional. 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.

2.3. Análise qualitativa ao MEV

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) utilizado foi um LEO S440 equipado com sistema de microanálise por espectrometria de raios X (EDS) Oxford Link ISIS 300. As amostras foram analisadas no MEV através de imagens formadas pelo detector de elétrons retro-espalhados. Para amostras planas, este detector gera imagens em que a intensidade de cada pixel é proporcional ao número atômico médio da região atingida pelo feixe (Goldstein et al., 1992). Assim, é possível distinguir fases que tenham número atômico médio diferente a partir de seus níveis de cinza nestas imagens. Além disso, foram feitas microanálises pontuais com o EDS para a identificação elementar em regiões de interesse.

A caracterização de cada amostra se iniciou com a observação ao MEV de vários campos em um aumento de 50x, visando a apreciação do aspecto geral do catalisador e a avaliação da homogeneidade de seu *washcoat*. Nessa magnificação, em cada campo destas amostras, pôde-se visualizar inteiramente a seção de 12 canais.

Em seguida, as amostras foram analisadas em um aumento de 140x, a fim de se observar individualmente a estrutura de um canal. Assim, pôde-se avaliar como os elementos encontravam-se dispersos na camada de *washcoat* e como esta camada encontrava-se estruturada juntamente à cordierita. Nessa magnificação, preocupou-se também em observar a existência de sinterização do *washcoat* e a presença de outros elementos, como bário e níquel, e de contaminantes, como enxofre.

Adicionalmente, as amostras foram analisadas em aumentos maiores (400x e 800x) para a observação de detalhes em regiões escolhidas aleatoriamente e em regiões contendo alguma característica importante verificada em menor aumento. Nessas magnificações, fez-se uma análise minuciosa da camada de *washcoat* das amostras, onde se pôde observar em detalhes os elementos presentes fazendo-se uma análise química por EDS de sua superfície.

3. Resultados e Discussão

O aspecto geral de um catalisador automotivo observado ao MEV pode ser visto na imagem de elétrons retro-espalhados de um campo da amostra A, apresentada na Figura 2. Esta imagem mostra por completo a seção de 12 canais, onde se pode ver claramente a matriz quadrada do bloco de cordierita (cinza escuro) e o *washcoat*

(cinza claro e branco) aderido às paredes do bloco. As áreas pretas são compostas por regiões impregnadas por resina epóxi e consistem em poros, tanto no *washcoat* quanto na cordierita, e nos canais propriamente ditos.

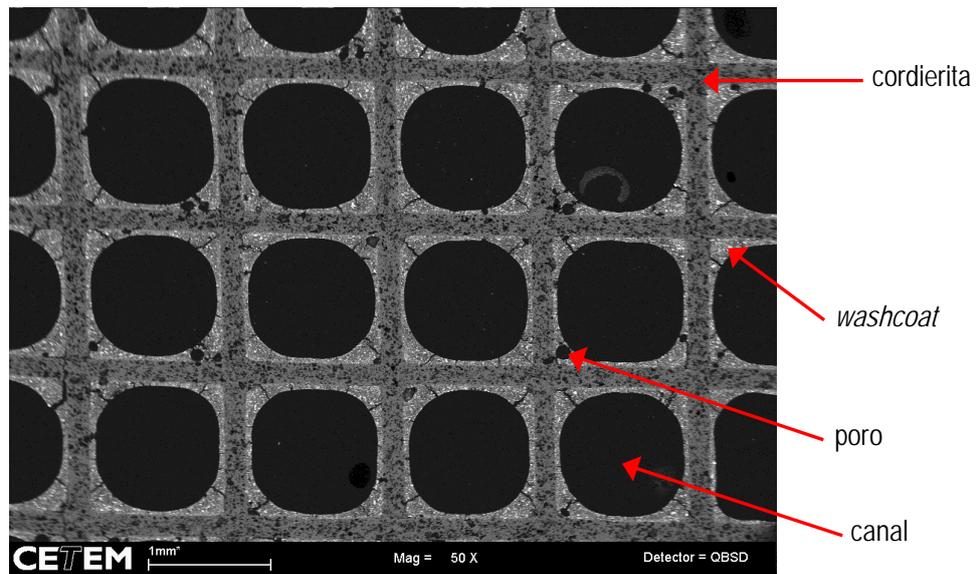


Figura 2. Catalisador automotivo observado ao MEV em aumento de 50x (amostra A).

Como mostrado na imagem da Figura 2, a amostra A tem um aspecto homogêneo, conforme esperado de um catalisador novo. Apesar de alguns poros, seu *washcoat* apresenta-se igualmente distribuído nas células da matriz de cordierita, formando canais de seção aproximadamente circular com tamanhos muito similares.

A amostra B (Figura 3) também possui um aspecto homogêneo. Apesar do uso, a matriz de cordierita manteve-se intacta e sem distorções e seu *washcoat* apresenta-se igualmente distribuído nas células. Contudo, o volume de *washcoat* é visivelmente menor do que na amostra A, o que pode indicar contração do *washcoat*, com perda de porosidade, e até mesmo perda de *washcoat* por abrasão, ambos causas de desativação.

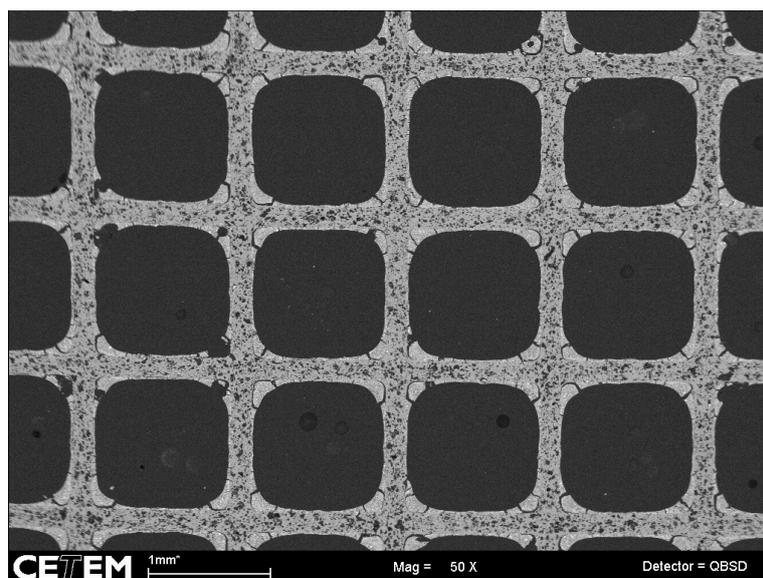


Figura 3. Amostra B observada ao MEV em aumento de 50x.

Já na Figura 4, pode-se verificar que o catalisador da amostra C foi bastante degradado pelo uso. A matriz de cordierita apresenta-se distorcida e a quantidade de *washcoat* por célula varia, assim como, sua distribuição dentro de cada célula. Houve uma significativa perda de *washcoat*, o que é um claro indicativo de desativação mecânica do catalisador. A Figura 5 mostra em detalhe um canal deste catalisador e a Figura 6 compara campos (400x) das três amostras, evidenciando ainda mais esta perda de material.

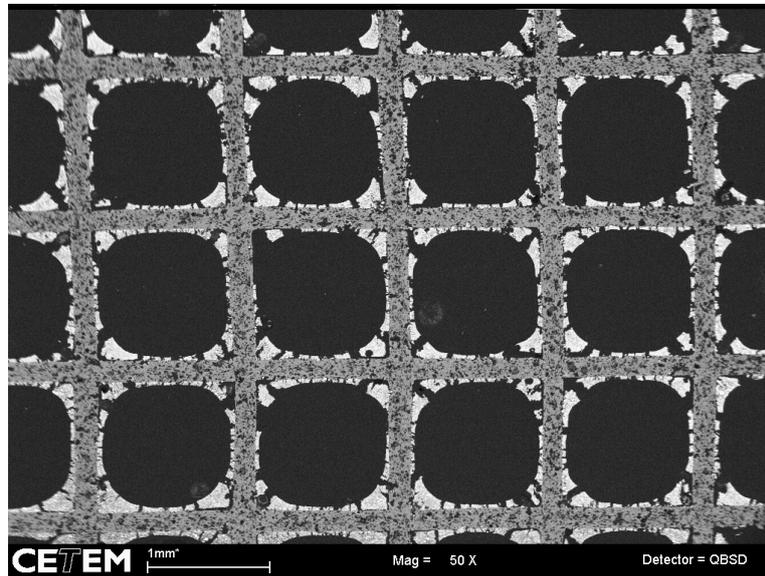


Figura 4. Amostra C observada ao MEV em aumento de 50x.

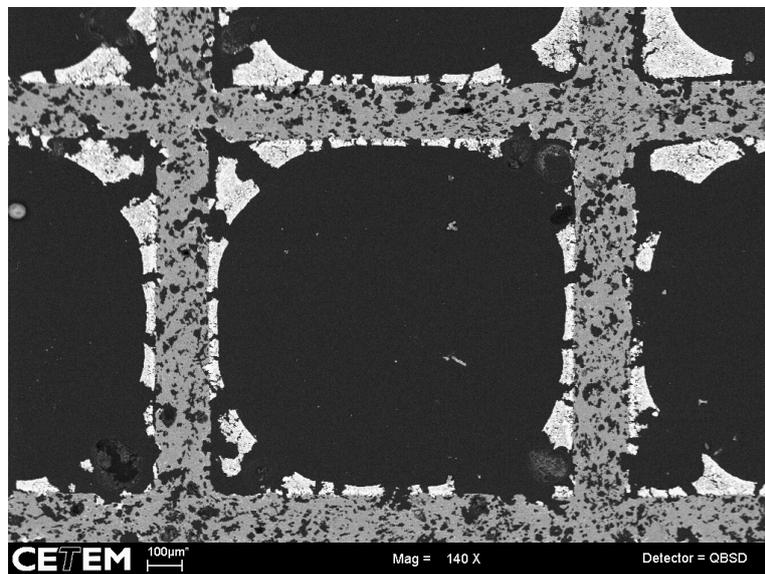


Figura 5. Amostra C observada ao MEV em aumento de 140x.

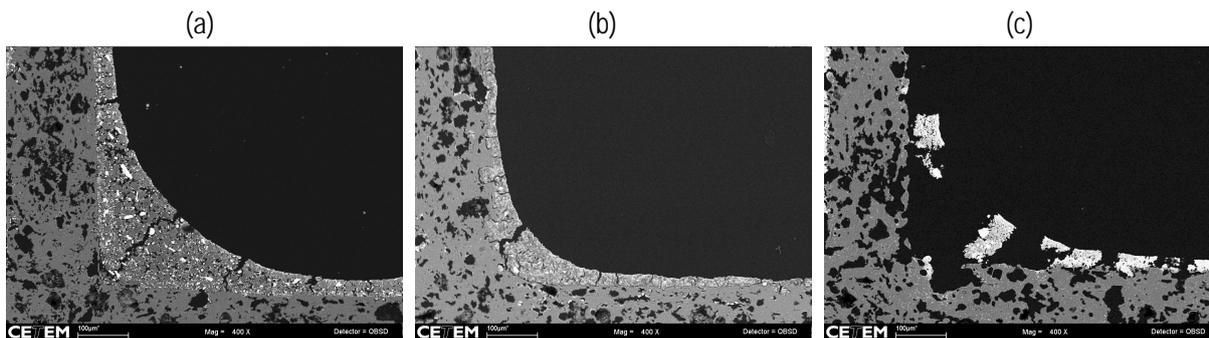


Figura 6. Campos em 400x da: (a) amostra A, (b) amostra B e (c) amostra C.

A análise dos catalisadores, em maior aumento, revelou um outro fato relevante em relação à amostra C. Diferentemente das demais amostras (Figura 7 e Figura 8), na amostra C não foram encontradas partículas de níquel. Isto é provavelmente devido à grande perda de material que este catalisador sofreu.

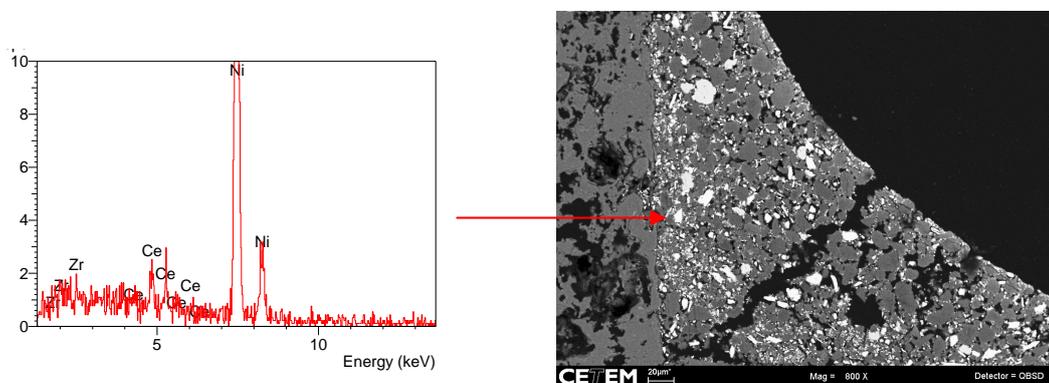


Figura 7. Campo (800x) da amostra A e microanálise pontual de uma partícula de níquel.

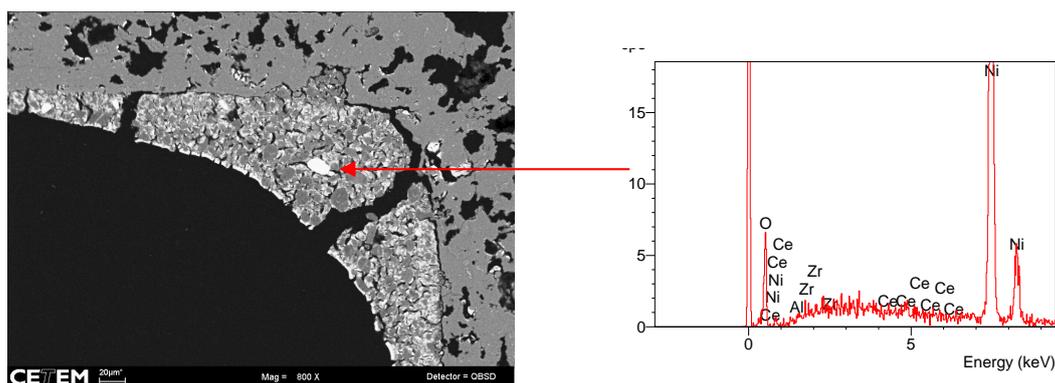


Figura 8. Campo (800x) da amostra B e microanálise pontual de uma partícula de níquel.

4. Conclusões

Três catalisadores automotivos comerciais de um mesmo fabricante, um novo e dois usados, foram caracterizados qualitativamente através de uma metodologia baseada em microscopia eletrônica de varredura e microanálise por espectrometria de raios X.

A metodologia empregada mostrou-se viável para a caracterização microestrutural qualitativa de catalisadores automotivos novos e usados, podendo ser utilizada tanto para o controle de qualidade de catalisadores novos, quanto para o estudo das causas da desativação de catalisadores exaustos. De fato, aspectos microestruturais relevantes para o estudo do fenômeno da desativação, como a integridade da matriz cerâmica, a distribuição do *washcoat* na matriz, a forma e tamanho dos canais, a composição do *washcoat*, entre outros, podem ser analisados por esta metodologia.

O projeto no qual este trabalho se insere continuará. Deste modo, os autores vislumbram como trabalho futuro a caracterização microestrutural quantitativa e sua aplicação no estudo da desativação dos catalisadores automotivos. A princípio, serão testadas as metodologias de Plummer et al. (1999) e de Gomes et al. (2006) para a medição de diversos parâmetros microestruturais dos catalisadores (Gulati, 2006). Adicionalmente, poderão ser propostas novas metodologias de caracterização.

5. Agradecimentos

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

6. Referências Bibliográficas

GOLDSTEIN, J.I.; NEWBURY, D.E.; ECHLIN, P.; JOY, D.C.; ROMIG, A.D., Jr.; LYMAN, C.E.; FIORI, C.; LIFSHIN, E. **Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. A text for biologists, materials scientists and geologists**. 2. ed. Plenum Press, 1992.

GOMES, O.F.M.; ZOTIN, F.M.Z.; ALCOVER-NETO, A.; CARDOSO, M.J.B.; PACIORNIK, S. Measurement of Automotive Catalyst Washcoat through BSE, SEM-CL and Digital Image Analysis. In: **Brazilian MRS Meeting 2006 - V Encontro da SBPMat**, Florianópolis, 2006.

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.

ZOTIN, F.M.Z.; GOMES, O.F.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.