

Caracterização Quantitativa de Catalisadores Automotivos

Karen Soares Augusto

Bolsista de Iniciação Científica, Engenharia Química, UERJ

Otávio da Fonseca Martins Gomes

Orientador, Engenheiro Químico, D. Sc.

Resumo

Neste trabalho é proposta uma metodologia para caracterização quantitativa de catalisadores automotivos através de microscopia eletrônica de varredura e análise digital de imagens. A metodologia emprega uma rotina automática para medir a quantidade de *washcoat* e seu perímetro exposto aos gases de escape em seções de canais do catalisador. Ela foi testada com três amostras de catalisadores comerciais de um mesmo fabricante, uma nova e duas usadas. A metodologia mostrou-se efetiva para a medição da quantidade de *washcoat* por canal, entretanto, na medição do perímetro, ela apresentou limitações no caso de uma amostra de catalisador bastante degradado em função de seu uso.

1. Introdução

Os catalisadores automotivos são construídos por um bloco em forma de colméia, contendo canais, com seção de aproximadamente 1 mm², por onde passam os gases de exaustão. 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 outros compostos que têm funções como fornecer ou retirar oxigênio (O₂) para as reações químicas ou capturar os contaminantes.

O *washcoat* é normalmente quantificado durante a produção do catalisador através da pesagem do bloco de cordierita antes e depois de sua aplicação. Entretanto, este método não é aplicável em catalisadores usados, pois não é possível, na prática, remover preferencialmente o *washcoat* do substrato. Além disso, a pesagem nos fornece apenas um resultado global, nada dizendo a respeito da distribuição e estado do *washcoat*.

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 objetivo do presente trabalho é o desenvolvimento de uma metodologia de caracterização quantitativa de catalisadores automotivos novos e usados. Esta metodologia deve ser capaz de medir, em cada canal, a quantidade (área) de *washcoat* e seu perímetro exposto aos gases, medidas, a partir das quais, parâmetros geométricos estruturais (Gulati, 2006) dos catalisadores podem ser calculados. A metodologia em questão consiste na aquisição de imagens em MEV e na conseguinte análise destas imagens através de uma rotina automática de processamento e análise de imagens.

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).

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 o protocolo CETEM IT2008-012-00 (Gomes e 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.

2.3. Aquisição de Imagens ao MEV

O microscópio utilizado foi um FEI Quanta 400 equipado com um sistema EDS Bruker XFlash 4030. Foram adquiridas imagens de elétrons retro-espalhados (BSE) e mapeamentos de raios X de Si e Al com 4 diferentes tempos de aquisição (1, 2, 4 e 8 min), sempre com 32x de aumento e distância de trabalho de 20 mm. Nesta magnificação, em um campo da amostra, pôde-se visualizar inteiramente a seção de 9 canais do catalisador.

2.4. Processamento e Análise de Imagens

As imagens de mapeamento de raios X passaram pela seguinte seqüência de processamento e análise:

- a) filtragem por filtro mediana 3x3;
- b) segmentação da cordierita e do catalisador, através da binarização do que é diferente de 0, respectivamente, nas imagens de Si e Al;
- c) pós-processamento lógico e morfológico para preenchimento de buracos e limpeza das imagens;
- d) subtração das imagens processadas de Si e Al para se obter a imagem do *washcoat*;
- e) medição do perímetro exposto aos gases e da área do *washcoat* de cada canal.

As imagens de elétrons retro-espalhados passaram pela seguinte seqüência de processamento e análise:

- a) segmentação do catalisador, através de limiarização com um limiar fixo de 10;
- b) pós-processamento lógico e morfológico para preenchimento de buracos e limpeza das imagens;
- c) medição do perímetro exposto aos gases do *washcoat* de cada canal.

Todo o procedimento de processamento e análise de imagens foi realizado através de uma rotina automática implementada no ambiente Matlab.

3. Resultados e Discussão

A Figura 1 mostra imagens típicas de mapeamento de raios X de Al (a, d) e Si (b, e) e de BSE (c, f) de um mesmo campo da amostra A adquiridas com diferentes tempos de aquisição, 1 min (a, b, c) e 8 min (d, e, f). Pode-se observar que as imagens de mapeamento de raios X adquiridas em 1 min (a, b) são mais ruidosas do que as adquiridas em 8 min (d, e). Já as imagens de BSE (c, f) são bem semelhantes.

As Figuras 2 e 3 apresentam respectivamente os resultados obtidos para área e perímetro de *washcoat* em cada célula (canal) de um campo da amostra A com diferentes tempos de aquisição de imagens. Conforme pode ser visto na Figura 2, os resultados de área foram semelhantes nos diferentes tempos, as diferenças não passaram de 5%. Nota-se claramente uma discrepância, mesmo que pequena, entre os resultados obtidos para 1 min em relação aos demais.

A Figura 3 mostra os perímetros medidos a partir das imagens de mapeamento de raios X (a) e das imagens de BSE (b). Os resultados obtidos com as imagens de mapeamento de 1 min foram bem discrepantes em relação aos dos demais tempos. Mesmo próximos, os perímetros medidos com os tempos de 2, 4 e 8 min ainda apresentaram diferença razoável, chegando a cerca de 10%. Contudo, a medição dos perímetros a partir das imagens de BSE foi bem consistente, visto que os valores obtidos são praticamente iguais (Figura 3-b). Isso indica que até mesmo a utilização do tempo de 1 min de aquisição já seria suficiente para a determinação dos perímetros por esta técnica.

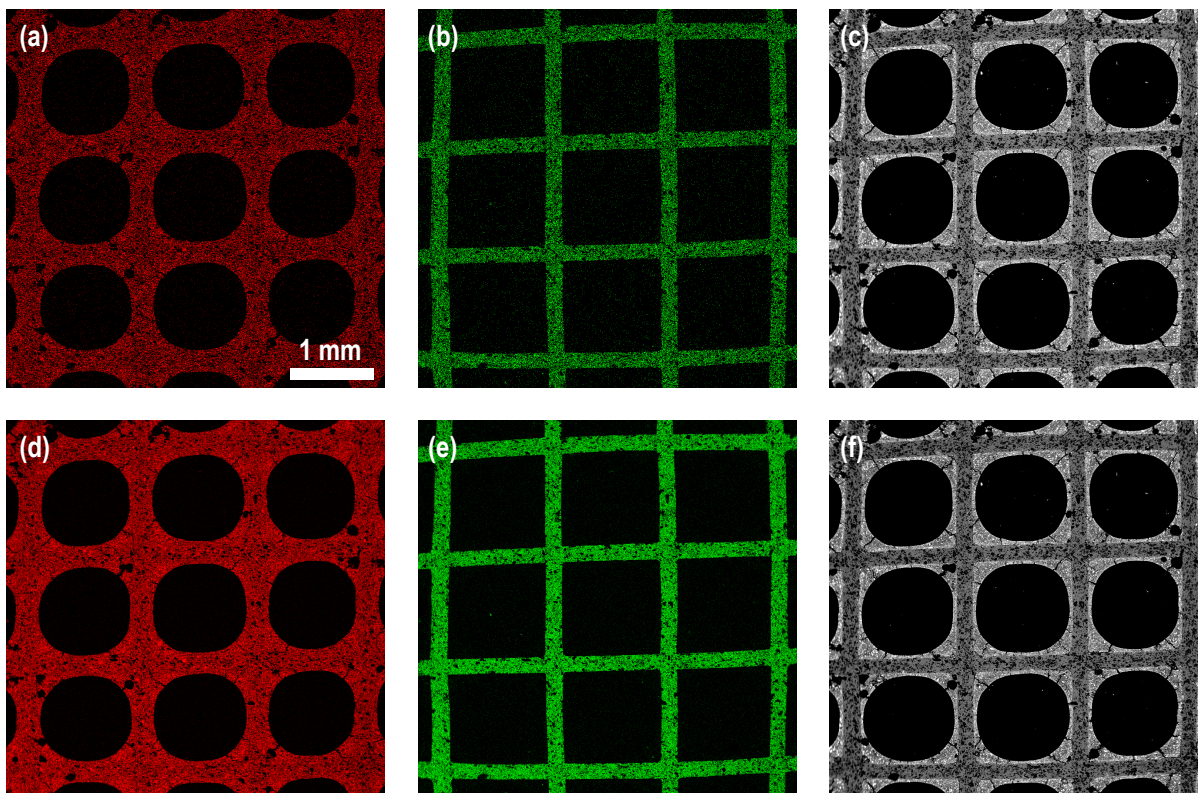


Figura 1. Imagens de um campo da amostra A, com 1 min de aquisição: (a) Al, (b) Si, (c) BSE; e com 8 min de aquisição: (d) Al, (e) Si, (f) BSE.

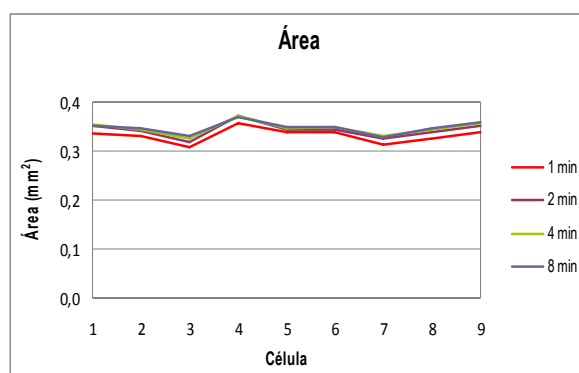


Figura 2. Área de washcoat em cada célula da amostra A para diferentes tempos de aquisição.

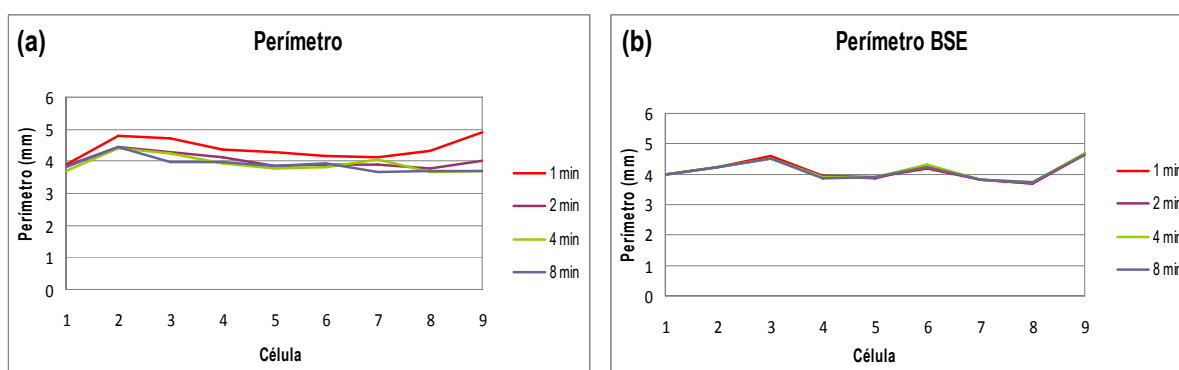


Figura 3. Perímetro de washcoat em cada célula da amostra A medidos a partir de: (a) imagens de mapeamento de raios X e (b) imagens de BSE.

Os resultados de área obtidos para a amostra B também apresentaram consistência (Figura 4). As variações foram pequenas, chegando no máximo a 6%. Neste caso, mais uma vez, houve uma clara diferença entre os resultados com tempo de 1 min e os demais.

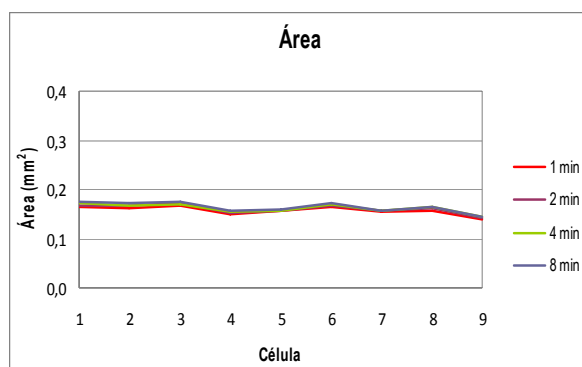


Figura 4. Área de washcoat em cada célula da amostra B para diferentes tempos de aquisição.

Em relação aos perímetros, conforme ocorreu no caso da amostra A, as medições na amostra B a partir das imagens de mapeamento (Figura 5-a) variaram significativamente em função do tempo e as medições nas imagens de BSE foram semelhantes (Figura 5-b).

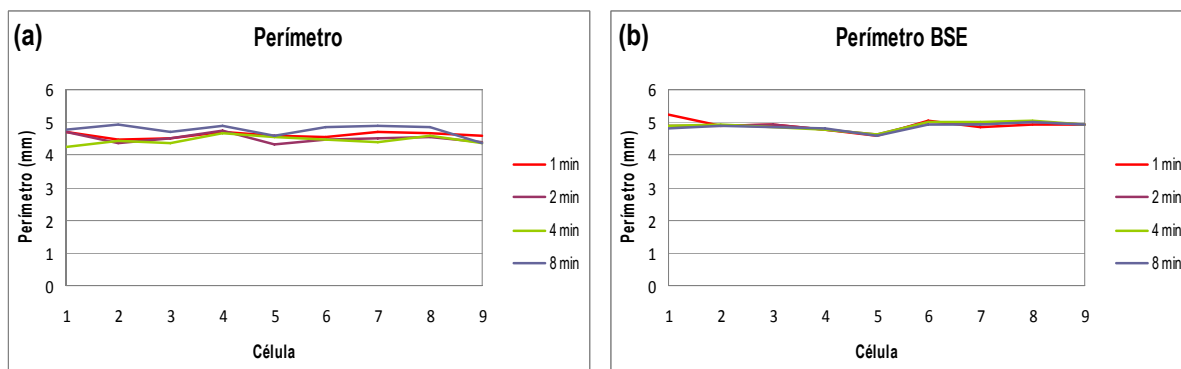


Figura 5. Perímetro de washcoat em cada célula da amostra B medidos a partir de: (a) imagens de mapeamento de raios X e (b) imagens de BSE.

Na medição de áreas da amostra C (Figura 6), a metodologia apresentou o mesmo comportamento visto com as outras amostras. Os resultados foram similares, à exceção dos obtidos com o tempo de 1 min. Claramente, 1 min é um tempo de aquisição insuficiente para a caracterização de catalisadores por esta metodologia, sejam catalisadores novos ou usados.

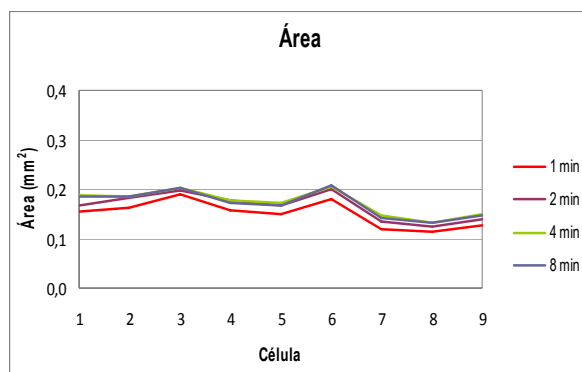


Figura 6. Área de *washcoat* em cada célula da amostra C para diferentes tempos de aquisição.

Quanto à medição de perímetros, diferentemente do ocorrido com as outras amostras, para a amostra C, nem mesmo a utilização das imagens de BSE foi eficaz. Como pode ser observado na Figura 7, houve grande variação nos resultados obtidos. Isto provavelmente se deveu ao fato deste ser um catalisador bem degradado, vide Figura 8. Sua camada de *washcoat* apresenta-se muito fragmentada, com partículas pequenas, o que torna imprecisa a medida de perímetro por análise digital de imagens.

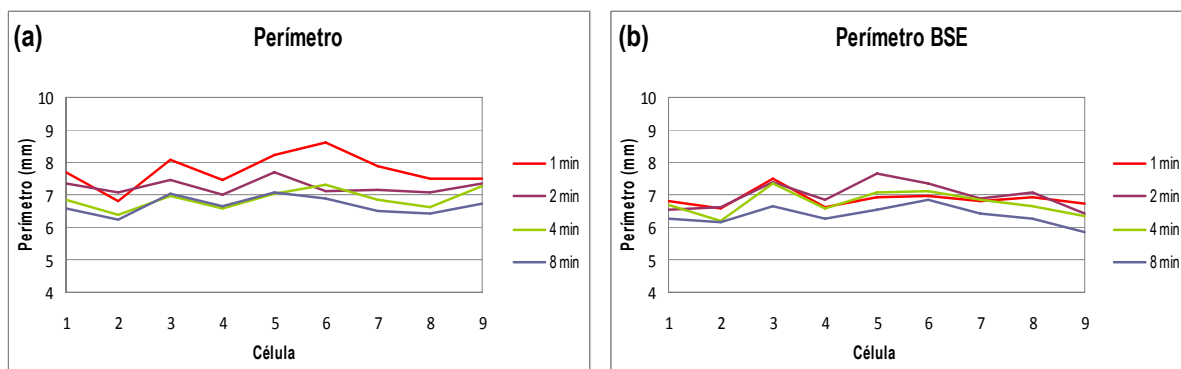


Figura 7. Perímetro de *washcoat* em cada célula da amostra C medidos a partir de: (a) imagens de mapeamento de raios X e (b) imagens de BSE.

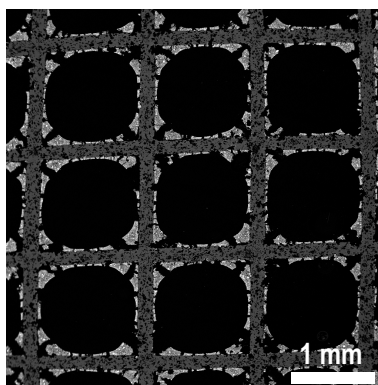


Figura 8. Imagem de BSE de um campo da amostra C.

Os resultados obtidos para as 3 amostras indicam que a metodologia proposta é eficaz para a medição das áreas de *washcoat* com um tempo de aquisição de imagens ao MEV igual ou superior a 2 min.

Já em relação às medições de perímetro, ficou evidente que a utilização das imagens de mapeamento de raios X não é adequada. Isto provavelmente se deve à maior sensibilidade da medição de perímetro aos ruídos inerentes a este tipo de imagem. Por outro lado, as medições de perímetro a partir das imagens de BSE foram consistentes para as amostras A e B com todos dos tempos de aquisição testados. No entanto, a metodologia falhou no caso da amostra C, conforme já discutido acima.

4. Conclusões

Foi desenvolvida e testada uma metodologia de caracterização quantitativa de catalisadores automotivos para medir, em cada canal, a quantidade de *washcoat* e seu perímetro exposto aos gases de escape. A metodologia utiliza uma rotina de processamento e análise digital de imagens totalmente automática.

A metodologia mostrou-se efetiva na medição da quantidade de *washcoat* por canal, tanto na caracterização de catalisadores novos, como de usados. Na medição de perímetro, entretanto, a metodologia mostrou-se restrita aos catalisadores que não se encontram muito degradados pelo uso. No caso de catalisadores envelhecidos com muita perda de material, torna-se então necessária a realização de um procedimento diferenciado de análise de imagens.

Os autores pretendem, no futuro, desenvolver uma rotina mais robusta capaz de caracterizar inclusive os catalisadores muito degradados.

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.

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

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.