

CATALISADORES AUTOMOTIVOS: IDENTIFICAÇÃO DO TIPO DE DESATIVAÇÃO POR MEV-EDS



Marina Di Giolo Bernardes Guimarães

Aluna de Graduação de Eng. de Materiais, 9º período, UFRJ
Período PIBIC/CETEM: agosto de 2009 a julho de 2011,
mari_dgiolo@poli.ufrj.br

Otávio da Fonseca Martins Gomes

Orientador, Eng. Química, D.Sc.
ogomes@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

A utilização de catalisadores automotivos visa minimizar a emissão de poluentes, principalmente, monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio e hidrocarbonetos não convertidos, gerados a partir da combustão da gasolina em veículos leves. Esses catalisadores são feitos a partir de um suporte de material cerâmico (cordierita) recoberto pelo material realmente catalítico (*washcoat*), composto por elementos ativos responsáveis pela oxidação e redução desses poluentes. Entretanto, observa-se queda de atividade dos catalisadores com o seu uso, normalmente associada a desativações térmicas (quando submetidos a altas temperaturas), químicas (devido a contaminações por componentes do óleo lubrificante ou por enxofre presente na gasolina) e mecânicas (associadas à abrasão e quebras por choques). A identificação das causas da desativação é fundamental para melhorias em seu projeto.

2. OBJETIVOS

Dentro desse contexto, o presente trabalho teve por objetivo utilizar a técnica de microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva acoplada (MEV-EDS), tanto na análise de imagens como no mapeamento de raios X, como recurso na identificação das causas da desativação de catalisadores automotivos.

3. METODOLOGIA

Neste estudo foram utilizados catalisadores automotivos comerciais e modelos. Esses catalisadores foram submetidos a envelhecimentos diferenciados. Os catalisadores comerciais foram envelhecidos em dinamômetro de chassi, de acordo com a norma NBR 14008. Os catalisadores modelo foram envelhecidos em mufla, em duas temperaturas diferentes, 900 e 1200 °C, em ar estático. Na análise no MEV, para o primeiro grupo, as amostras foram obtidas embutindo, em resina epóxi, frações íntegras do monólito da região de entrada e centro. Os catalisadores modelo, em pó, foram igualmente embutidos em resina. Em seguida, as amostras foram polidas, recobertas com carbono e analisadas em um MEV FEI Quanta 400 equipado com sistema EDS Bruker Xflash 4030. Desse grupo de amostras foram obtidas imagens de elétrons retro-espalhados e mapeamento de raios X (Goldstein, 2003), a fim de revelar a presença e a localização preferencial de alguns elementos responsáveis pela desativação química dos catalisadores. Todas as análises foram feitas com a distância de trabalho aproximada de 10 mm, a uma tensão de aceleração de 25 kV.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos neste trabalho são apresentados em dois itens visando destacar os dois principais tipos de desativação sofridos pelo catalisador automotivo: térmico e químico.

4.1 Desativação Térmica

Os catalisadores modelo foram submetidos a temperaturas elevadas, de forma a simular as alterações a que são submetidos quando localizados próximos do motor (tecnologia *close-coupled*). A análise realizada nos catalisadores na forma de pó, observadas através de imagens no MEV (Figura 1), revelam nítidas alterações morfológicas nas partículas dos compostos, evidenciando a sinterização ocorrida após os tratamentos térmicos a 900 e 1200°C. Essas transformações foram acompanhadas de alterações estruturais e perda de área ativa, com o catalisador passando de 114 m²/g (novo), para 56 m²/g (envelhecido a 900°C) e praticamente apresentando uma área nula após 36 h a 1200°C. Assim, a sinterização térmica demonstrada pelas imagens de MEV está de acordo com o comportamento observado na análise textural, ou seja, baseados nos valores de área específica, o que impacta fortemente no desempenho do catalisador automotivo.

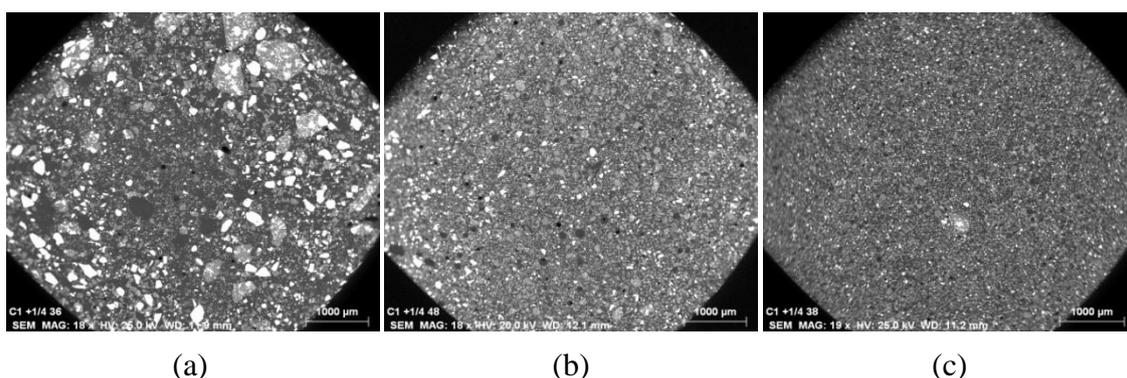
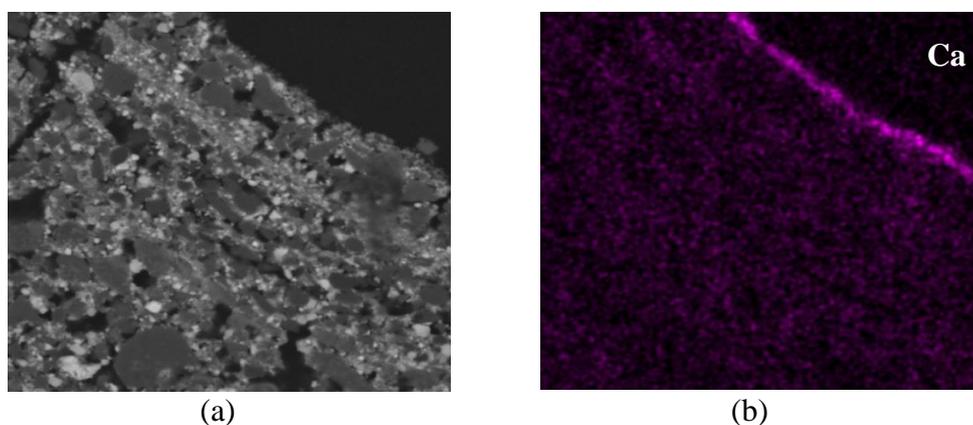


Figura 1. Imagens do pó do catalisador modelo (a) novo, (b) calcinado a 900°C -36h e (c) calcinado a 1200°C -36h, todas sob um aumento de 18 x.

4.2 Desativação Química

O estudo da desativação química se baseou em catalisadores comerciais, envelhecidos em banco de provas. As análises realizadas através de mapeamento de raios X (Figuras 2 e 3) identificam a presença de contaminantes, presentes no combustível ou no óleo lubrificante, que se depositam sobre a superfície do catalisador ou interagem com os seus componentes e são responsáveis pela desativação química de catalisadores, como descrito em bibliografias sobre o assunto (Zotin et al., 2005).

Na Figura 2 observa-se a presença de Ca, Zn e Sr, provavelmente, oriundos de compostos presentes no óleo lubrificante como aditivos usados para reduzir o desgaste por atrito e a oxidação do óleo, além de substâncias detergentes. Observa-se que esses compostos se depositam na superfície externa do catalisador promovendo o bloqueio físico do material catalítico ativo (*washcoat*), podendo ser uma causa importante de desativação do catalisador.



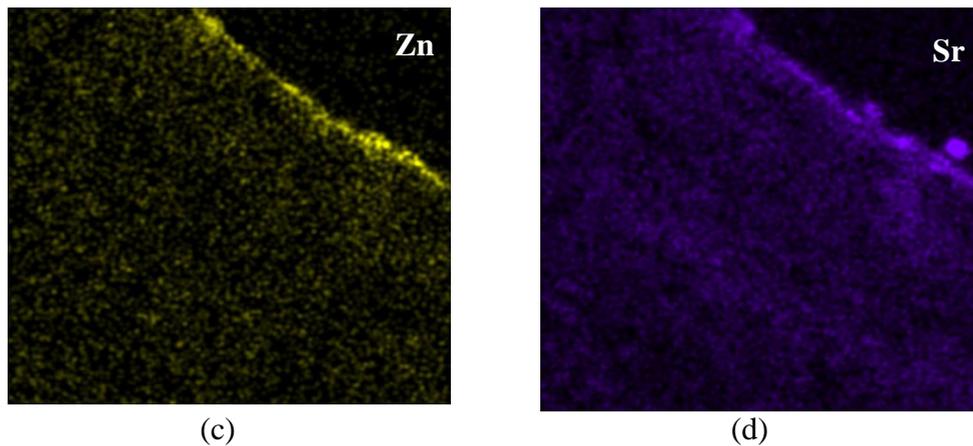


Figura 2. Imagens: (a) do catalisador (cordierita e *washcoat*); (b) presença de cálcio; (c) presença de Zn; (d) presença de Sr; todos identificados na superfície do *washcoat*.

Na Figura 3 observa-se a presença de S no catalisador e sua associação com o óxido de bário. Diferentes dos componentes do óleo lubrificante que se depositam sobre a superfície do catalisador, os compostos à base de enxofre permeiam entre os poros interagindo com compostos com os quais tem afinidade.

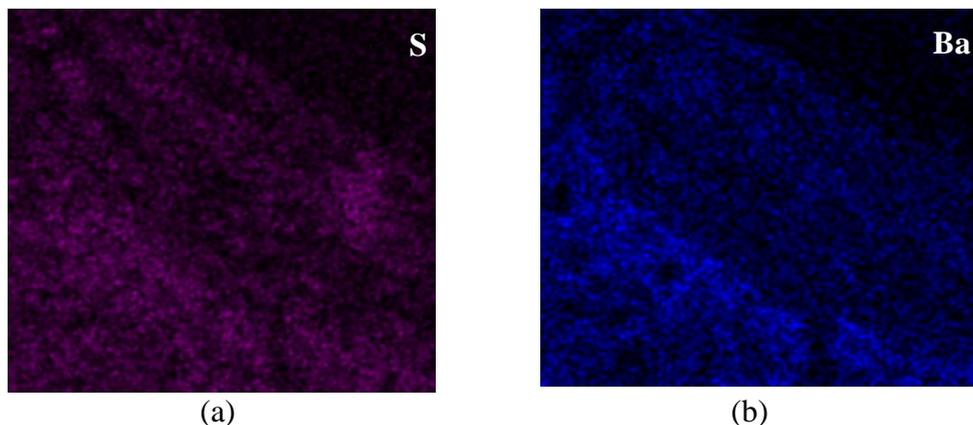


Figura 3. Imagens do catalisador da Figura 2-a: (a) presença de S; (b) presença de Ba.

Apesar da presença de enxofre em combustíveis ter sido minimizada nos últimos anos, a gasolina comercialmente produzida contém compostos organo-sulfurados em concentrações que podem atingir 500 ppm. Na combustão, estes compostos são convertidos a SO_2 e depois em trióxido de enxofre através da interação do SO_2 com componentes anfóteros ou básicos do *washcoat*, incluindo a alumina e os óxidos de cério, bário, níquel etc. Assim, esses compostos sulfurados podem reagir com o suporte ou com os sítios ativos tornando o catalisador menos ativo ou completamente inativo (Gandhi & Shelef, 1991; Beck & Sommers, 1995; Zotin et al., 2001).

No caso específico do bário, Sedlmair et al. (2003) estudando catalisadores comerciais de estocagem e redução de NO_x (NSR) que utilizam BaO na estocagem de óxidos de nitrogênio, verificaram que a presença de enxofre afeta significativamente o desempenho dos mesmos. Eles identificaram a formação de sulfatos de bário, de alta estabilidade térmica, que restringiu sua função de captação de NO_x , devido à forte interação entre eles.

5. CONCLUSÕES

A utilização de imagens no MEV e da técnica de mapeamento de raios X permitiu evidenciar alterações morfológicas do *washcoat* associadas à sinterização e identificar a presença de contaminantes responsáveis pela desativação química dos catalisadores assim como suas localizações preferenciais, possibilitando assim complementar a metodologia de pesquisa sobre a desativação de catalisadores automotivos.

6. AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pela bolsa de iniciação científica, ao CETEM pela oportunidade, aos auxiliares na preparação das amostras, à Fátima Zotin e ao Otávio Gomes.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BECK, D.D.; SOMMERS, J.W. **Appl. Catal. B**, v. 6, p. 185-200, 1995.

GANDHI, H.S.; SHELEF, M., **Appl. Catal.**, v. 77, p. 175-186, 1991.

GOLDSTEIN, J.I.; NEWBURY, D.E.; JOY, D.C.; LYMAN, C.E.; ECHLIN, P.; LIFSHIN, E.; SAWYER, L.; MICHAEL, J.R. **Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis**. 3. ed. Springer, 2003.

ROCHA, H.N.Z. **Combustão de Óleos Lubrificantes Usados em Motores a Diesel**. 2009. 115p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará, Pará (Brasil).

SEDLMAIR, CH.; SESHAN, K.; JENTYS A.; LERCHER, J. A. Formation of sulfur surface species on a commercial NO_x-storage reduction catalyst, **Res. Chem. Intermed**, v. 29, p.257-269, 2003.

ZOTIN, F.M.Z.; NORONHA, F.B.; APPEL, L.G. **Catalizadores Y Adsorbentes para la Protección Ambiental en la Región Iberoamericana**, Programa CYTED, p. 127-132, 2001.

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