

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO TEMPO DE ENVELHECIMENTO DE UM CATALISADOR AUTOMOTIVO SOBRE A DISTRIBUIÇÃO DOS DIFERENTES COMPONENTES PRESENTES

Denise Teixeira Bitencourt

Bolsista de Inic. Científica, Química Industrial, UFF

Fátima Maria Zanon Zotin

Orientadora, Eng^a. Química, D.Sc.

RESUMO

Foram feitas análises de catalisadores, novo e usado, em aparelho de Microscopia Eletrônica de Varredura, analisando a presença de contaminantes, aspectos dos grãos e distribuição dos elementos nestes. Foi

detectada uma desativação química e uma tendência a sinterização do material catalítico no catalisador usado, após este ter percorrido cerca de 10000 km em um automóvel, em trânsito normal.

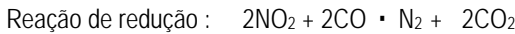
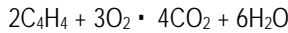
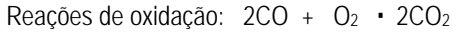
1. INTRODUÇÃO

Em vista da grande necessidade de se diminuir as emissões gasosas automotivas para a atmosfera, o uso de catalisadores automotivos tem se difundido através do mundo como uma alternativa tecnológica viável que satisfaz os requerimentos exigidos pelas legislações ambientais. Com isso, os fabricantes de catalisadores em todo o mundo têm se empenhado no aperfeiçoamento das propriedades catalíticas, melhorando o desempenho e a durabilidade dos catalisadores automotivos. Uma importante pesquisa nessa área é o estudo do envelhecimento e desativação do catalisador.

1.1 Funcionamento do catalisador

Basicamente, os catalisadores automotivos atuam procurando diminuir simultaneamente as emissões de hidrocarbonetos não convertidos (HC)_n, emitidos como resultado de uma combustão ineficiente da etapa de queima

ou de uma simples evaporação antes da combustão; monóxido de carbono (CO) emitido devido a combustão incompleta da gasolina; e óxidos de nitrogênio (NO_x), que são produzidos durante a combustão da gasolina a alta temperatura. Os catalisadores convertem esses poluentes presentes nos gases de escape do automóvel em substâncias menos nocivas como CO₂, H₂O e N₂, através de um processo denominado catálise por três vias. As reações químicas observadas a nível do catalisador são¹:



SUBSTÂNCIAS

(ENTRADA)

- CO - Monóxido de Carbono
- HC - Hidrocarbonetos
- NO_x - Óxidos de Nitrogênio

(SAÍDA)

- H₂O - Água
- CO₂ - Gás Carbônico
- N₂ - Nitrogênio

**EMISSÕES
PROVENIENTES
DO MOTOR**

CARÇAÇA METÁLICA

SUPORTE CERÂMICO

- Revestido em Óxido de Alumínio
- Contém metais ativos:
- Paládio/Ródio (para veículos a gasolina)
- Paládio/Molibdênio (para veículos a álcool)

**SAÍDA DE GAS
PURIFICADOS**

MANTA EXPAN

- Funções:
- Vedação
 - Isolante Térmico
 - Fixação/Proteção mecânica

REAÇÕES QUÍMICA

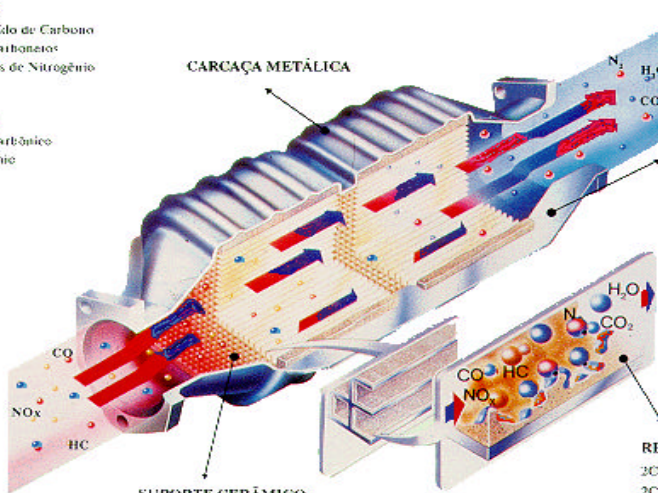
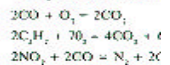


Figura 1: Corte esquemático de um conversor catalítico²

O uso de metais nobres (Pt, Pd e Rh) como componentes ativos está aliado ao emprego de promotores e suportes que visam dotar os catalisadores automotivos com propriedades necessárias a uma maior atividade, seletividade e estabilidade³. Em catalisadores de três vias é necessária a presença de dois ou três metais nobres combinados, além de um componente capaz de reter oxigênio em condições oxidantes e liberá-lo em condições redutoras, permitindo a conversão dos poluentes em substâncias menos nocivas. O CeO₂, em presença de metais nobres, encaixa-se perfeitamente nessas condições, pois é capaz de alterar o seu estado de oxidação relativamente rápido, pela remoção ou adição de oxigênio da sua rede; conferindo a este lantanídeo a capacidade de armazenar oxigênio^{3,4}. A alumina (Al₂O₃) serve como suporte para os componentes ativos, aumentando a estabilidade do catalisador, mantendo os metais ativos, evitando sua sinterização e conseqüente perda de atividade. Além disso, a alumina minimiza o efeito de possíveis envenenamentos, pois sua grande superfície adsorve preferencialmente venenos que iriam desativar o constituinte ativo⁵. Já a cordierita (2MgO.2Al₂O₃.5SiO₂) é uma cerâmica normalmente usada (no formato de colméia) como substrato estrutural do material catalítico, não contribuindo com a atividade do sistema^{3,4}.

1.2 A desativação do catalisador

A queda de atividade de um catalisador automotivo pode estar associada, a diversos fenômenos, onde destacam-se a desativação térmica e química. A desativação térmica do catalisador acontece normalmente quando sua temperatura ultrapassa 800 °C, gerando um rápido decréscimo na conversão de CO, (HC)_n e NO_x⁶ e na capacidade de estocagem de oxigênio do CeO₂, e está associada à sinterização tanto do CeO₂ como dos metais nobres¹. A desativação química é resultante da adsorção ou reação de elementos químicos nocivos aos sítios catalíticos, causando perda de atividade, que pode ser permanente ou não. Esse tipo de desativação promove o envenenamento do catalisador. Os venenos potenciais são, em geral, derivados de constituintes do combustível e óleos lubrificantes, incluindo os seus aditivos. Dentre os principais elementos químicos contaminantes do catalisador automotivo, citam-se o enxofre (S), o fósforo (P), o chumbo (Pb), o cálcio (Ca) e o Zinco (Zn)^{1,5}.

2. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi estudar química e morfologicamente um dado catalisador automotivo comercial, após ter sido utilizado por cerca de 10.000 km, em trânsito normal, verificando a distribuição dos elementos presentes. Essa abordagem permite uma avaliação qualitativa sobre a questão do envenenamento químico e textural.

3. METODOLOGIA

O catalisador retirado do automóvel apresentava-se com um invólucro de metal (canister), cujo objetivo era protegê-lo de impactos, durante o uso do automóvel. Para preparar a amostragem, este invólucro foi retirado e o catalisador cortado em uma serra de fita seca, ou seja, sem água ou lubrificantes, em três seções circulares retiradas da parte superior (entrada dos gases), do centro e da base (saída dos gases). Foi extraída uma amostra de aproximadamente 1cm de espessura por 2,4 cm de diâmetro, do centro de cada seção circular.

As amostras foram tratadas com resina acrílica Aldit mais fixador, e introduzidas num dessecador. Após a secagem das amostras, foi feito o polimento das mesmas em politrizes com abrasivos de diamante até granulometria de $1\ \mu\text{m}$ e posterior recobrimento com carbono. As amostras foram analisadas em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) LEO S440, equipado de um sistema de microanálise por dispersão de energia (EDS) Link ISIS L300 com detetor Sili Rentajet. A resolução da microanálise por EDS é da ordem de $1\ \mu\text{m}$ de raio do ponto desejado; e uma profundidade da ordem de $1-3\ \mu\text{m}$, dependendo da densidade do material no ponto analisado. Nas imagens fornecidas pelo microscópio, os grãos mais claros referem-se aos elementos de maior peso molecular e os mais escuros, ao de menor peso molecular.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As figuras 2, 4, 5, 7, 10; apresentam imagens dos catalisadores estudados, e as figuras 3, 6, 8, 9 , as respectivas microanálises por EDS. As imagens obtidas e os espectros foram registradas mostrando a presença dos elementos básicos constituintes dos catalisadores novo e usado, bem como de seus contaminantes.

A figura 2 corresponde a imagem do catalisador novo. Observa-se a disposição do material catalítico (fase mais clara) sobre a cordierita (fase mais escura).

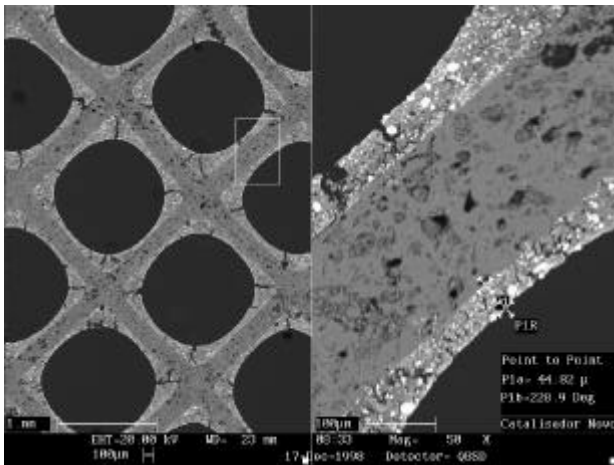


Figura 2 : Perfil do catalisador novo, mostrando sua imagem antes de ser introduzido no automóvel.

A análise química da fase clara (cinza claro) indica a presença de componentes como Ni, Ce, Pd, Al e Zr, que são componentes básicos do catalisador automotivo.

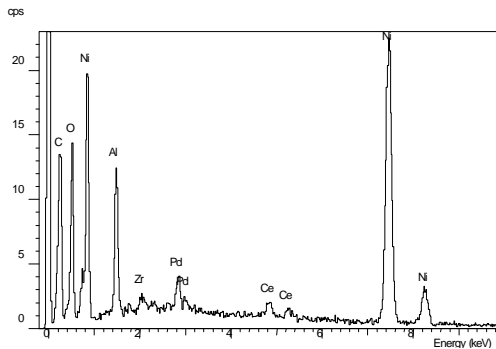


Figura 3: Análise química com EDS, mostrando a ausência de contaminantes no catalisador novo.

A figura 4 refere-se à uma amostra do catalisador usado, destacando uma imagem similar a obtida para o catalisador novo (figura 2).

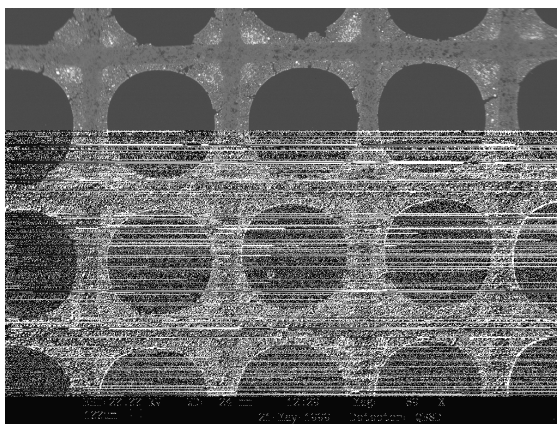


Figura 4: Perfil do catalisador usado.

A figura 5 é uma ampliação da região catalítica referente ao catalisador usado. A análise química do grão cinza indicado pela seta mostra a presença de enxofre e fósforo, dois dos principais contaminantes do catalisador, o primeiro oriundo do combustível e o outro proveniente do óleo lubrificante.

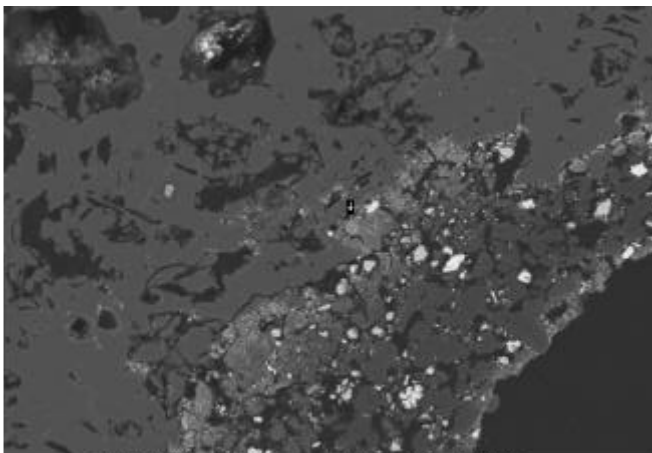


Figura 5: Detalhe de um grão cinza do catalisador usado.

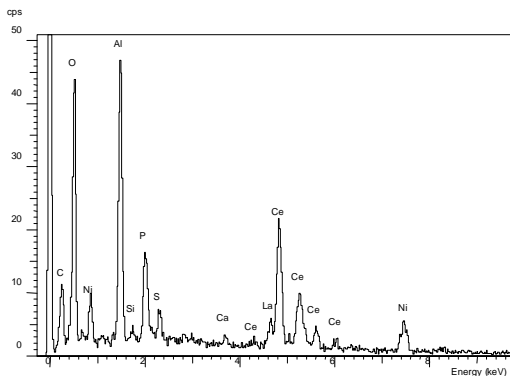


Figura 6: Picos de energia comprovando a presença de enxofre no grão representado na figura 5, referente ao catalisador usado.

A figura 7 é uma outra região do material catalítico. A análise química do grão claro indicado pela seta A, mostra a presença de grande quantidade de zircônio, e o grão em forma de agulhas indicado pela seta B, mostra a presença de Ce e de Pd. Foi verificada a presença desses grãos homogeneamente em toda a região catalítica.

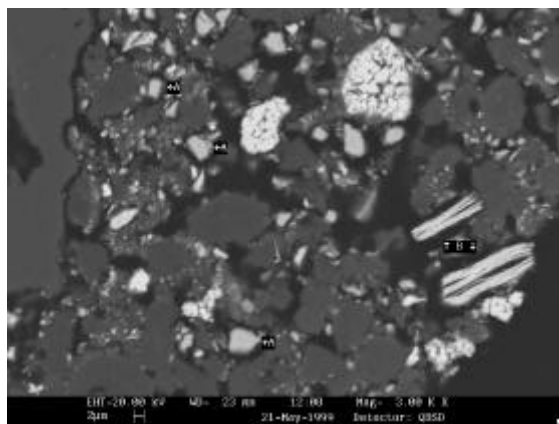


Figura 7: Detalhe de dois grãos de formatos diferentes do catalisador usado

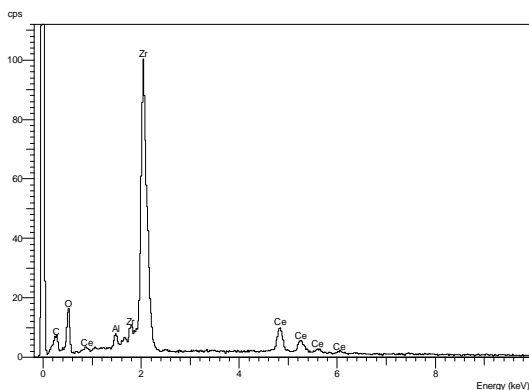


Figura 8: Picos de energia comprovando a presença de Zr nos grãos claros indicados pela seta A na figura 7, referente ao catalisador usado.

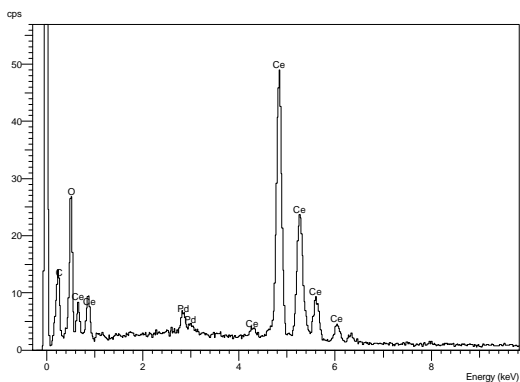


Figura 9: Picos de energia comprovando a presença de Ce associado a Pd nos grãos claros indicados pela seta B na figura 7, referente ao catalisador usado.

A figura 10 mostra outro detalhe da região catalítica. Fez-se uma ampliação da região marcada por um quadrado, mostrando a presença acentuada de grãos de alto peso molecular associados à presença de óxidos de Ce e Zr (regiões indicadas pelas setas A e B). Nota-se também uma certa tendência à aglomeração desses materiais, talvez indicando um início de sinterização do sistema.

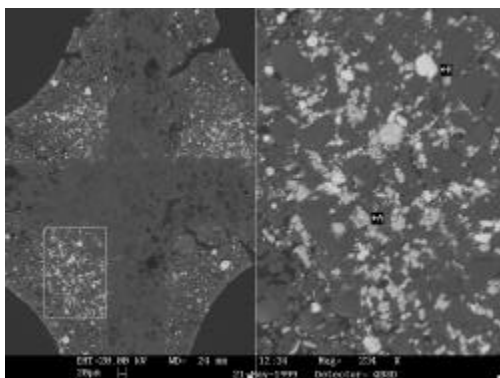


Figura 10: Detalhe de grãos claros presentes na fase clara do catalisador usado.

Como verificado no desenvolvimento deste trabalho, houve uma evolução tanto morfológica como química do catalisador novo, após uso em trânsito normal por 10000 km.

Com relação a questão morfológica, os resultados indicaram uma certa tendência à aglomeração dos materiais, o que seria a primeira etapa de um processo de sinterização. Em termos de composição química, o catalisador novo apresentou os constituintes básicos como alumina (suporte), paládio (metal nobre) e óxidos de cério, de níquel e de zircônio (aditivos e promotores). O efeito químico no catalisador usado ocasionou o aparecimento de elementos como enxofre e fósforo. Esses elementos caracterizam o início de um processo de desativação química, resultante da contaminação devido ao combustível (enxofre) e óleo lubrificante (fósforo).

6. CONCLUSÕES

A técnica de MEV usada mostrou-se eficaz na avaliação das causas da desativação do catalisador automotivo. Após o catalisador automotivo ter percorrido cerca de 10000 Km já se iniciou um processo de desativação química e uma tendência à sinterização do material catalítico.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao setor de Caracterização Tecnológica, em especial aos geólogos Dr. Reiner Newman e Dr. Arnaldo Alcover Neto, pela preparação das amostras e realização das análises de MEV.

6. BIBLIOGRAFIA

1. Degobert, P., (1995). "Post-combustion Treatments", Automobiles and Pollution, cap. 12, p. 377-379.
2. Catálogo Degussa, 1993.
3. MONTEIRO, R.S., (1993). "Influência da preparação e da concentração de CeO_2 em catalisadores de $Pd/CeO_2/Al_2O_3$ ", Tese de Mestrado da UFRJ, p. 1 e 2.
4. Zotin, F., 1995. "Estudo das propriedades Físico-Químicas de Catalisadores à Base de CeO_2 e $Pd-CeO_2$ Modificados por Alcalinos", Tese de doutorado, UNICAMP-FEQ, p.7- 9.

5. Ciola, R., "Catalisadores Heterogêneos", Fundamentos de Catálise, Cap.3, p.15-19
6. FUNABIKI, M., YAMADA, T., KAYANO, K., (1991). " Auto Exhaust Catalysts", Catalysis Today, Vol. 10, p. 33-43.