

ESTUDO DA ATIVIDADE CATALÍTICA DE NANOFIBRAS CERÂMICAS NA COMBUSTÃO DE METANO.

R.P. Reolon; F.A. Berutti; A.K. Alves; C.P. Bergmann
Av. Osvaldo Aranha 99/705, Centro – Porto Alegre - RS. CEP: 90035-190.
raquelreolon@gmail.com
Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) – UFRGS

RESUMO

Neste trabalho fibras de titânia dopadas com cério e cobre foram sintetizadas pelo método electrospinning. Utilizou-se o propóxido de titânio como precursor para o processo de electrospinning. As fibras obtidas foram tratadas termicamente e após receberam um spray contendo uma solução alcoólica de acetato de cério e nitrato de cobre. O material obtido na forma de um não-tecido foi caracterizado quanto à presença de fases cristalinas e tamanho de cristalito por difração de raios X, espectroscopia fotoelétrica de raios X (XPS), área superficial específica pelo método BET e microscopia eletrônica de varredura. A atividade catalítica das fibras obtidas foi medida para a reação de combustão de metano e ar sintético para várias temperaturas. Foram acompanhadas as variações nos gases de combustão NO_x , C_xH_y , CO e CO_2 .

Palavras-chave: catálise, óxido de cério, *electrospinning*.

INTRODUÇÃO

O interesse no estudo e aplicação de nanopartículas tem sido crescente nos últimos anos, principalmente devido as suas singulares propriedades físicas e químicas, que as tornam fortemente diferente da sua microestrutura usual ^[1]. Partículas nanoestruturadas apresentam uma melhor sinterabilidade, bem como uma elevada atividade catalítica devido à alta área superficial e propriedades de superfície ^[2].

A técnica de *electrospinning* tem sido reconhecida como um método versátil e efetivo para a produção de fibras com diâmetros muito pequenos e alta relação superfície-volume ^[3]. A morfologia e as propriedades das fibras dependem das características do polímero e dos parâmetros de processo utilizados, por exemplo, peso molecular médio do polímero, solventes, viscosidade e condutividade das soluções, intensidade do campo elétrico aplicado e distância do coletor ^[4, 5, 6].

O uso de catalisadores de três vias é um método atual aceito para controle da emissão de gases contaminantes. Estes catalisadores são formados geralmente pelo suporte, estabilizadores, promotores metálicos e metais de transição, sendo os mais utilizados os metais do grupo da platina ^[7].

O uso do cério como promotor está normalmente relacionado com a sua capacidade de armazenar oxigênio ^[8] e a aspectos estruturais, como a propriedade de aumentar a dispersão dos metais e retardar mudança de fase do suporte estabilizando-o.

Por outro lado, o metal cobre foi explorado como um possível substituto para paládio e platina na redução de NO pelo CO ^[9]. Apesar da importância da oxidação de CO sobre Cu, a reação não está ainda elucidada porque ocorrem mudanças no estado de oxidação quando as condições de reação são alteradas. Somorjai e colaboradores ^[10] estudaram a atividade catalítica do Cu⁰, Cu⁺ e Cu⁺². Os resultados indicaram que a atividade catalítica para oxidação do CO decrescia do Cu metálico ao Cu⁺² e era inibida pelo oxigênio. O tipo de mecanismo explicado foi o de Langmuir-Hinshelwood onde CO adsorvido reage com oxigênio adsorvido. O oxigênio deve ser dissociado, a fim de haver a reação. Para o Cu⁺¹, a energia de ativação maior encontrada em relação ao Cu⁰ foi explicada como energia extra para dissociação do O₂.

Neste trabalho, as fibras de titânia dopadas com cério e cobre foram obtidas a partir de uma solução de isopropóxido de titânio (TiP), acetato de cério, nitrato de cobre e polivinilbutiral (PVB). Depois do tratamento térmico, fibras de óxido de titânio IV (anatase) e óxido de cério foram obtidas. Estas fibras foram caracterizadas estruturalmente por microscopia eletrônica de varredura (MEV), tiveram sua área superficial específica determinada por BET, foram submetidas a ensaio de termogravimetria para determinação de sua decomposição térmica, foram analisadas por difração de raios X e espectroscopia fotoelétrica de raios X. A

atividade catalítica foi avaliada pela quantidade de O_2 consumido e CO e CO_2 formado, para a combustão de metano e ar.

EXPERIMENTAL

Materiais

Uma solução 1:1 em volume de isopropóxido de titânio IV (TiP, Aldrich) e ácido acético glacial (Aldrich) foi preparada. Esta solução foi misturada a igual volume de uma solução alcoólica de polivinilbutiral (PVB, Clariant) - 15% PVB em etanol. A solução final foi utilizada no processo de *electrospinning* depois de 24 h de repouso. Após o processo de *electrospinning*, uma solução alcoólica contendo acetato de cério e nitrato de cobre foi pulverizado sob as fibras de titânia, que serviram como suporte do catalisador.

Para a medida da atividade catalítica deste material foi utilizado um forno mufla com um tubo de quartzo montado verticalmente em seu interior. Dentro deste tubo foi adicionado o catalisador (0,29g) e um fluxo de metano (99,995% de pureza) de $400\text{cm}^3/\text{min}$ e ar sintético (20% O_2 e 80% N_2) de $2500\text{cm}^3/\text{min}$. A quantidade dos gases C_xH_y , O_2 , CO, CO_2 , NO, NO_x foram medidas através de um analisador de gases portáteis marca Eurotron modelo Ecoline 4000.

Electrospinning

A partir da mistura de TiP e PVB foram obtidas fibras utilizando-se a técnica de *electrospinning*.

Em um processo de *electrospinning* típico, a solução do precursor é carregada em uma seringa de 5mL conectada a uma agulha hipodérmica 12-Gauge. A agulha é conectada a uma fonte de alta tensão. A tensão utilizada é de 15kV, aplicada a uma distância de 12cm de um contra-eletrodo cilíndrico, recoberto com papel alumínio. A vazão do fluido que sai da seringa é controlada por uma bomba de infusão, mantida constante e igual a 0,8 mL/h.

Caracterização

As fases cristalinas presentes foram identificadas através da análise por difração de raios X, utilizando um equipamento Philips (modelo X'Pert MPD) e

operando a 40 kV e 40 mA, com radiação $\text{CuK}\alpha$. A análise foi realizada a uma taxa de $0,05^\circ/\text{min}$, com um passo de 1 seg em uma faixa de 5 a 75° .

A morfologia do pó produzido neste trabalho foi observada através da microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando um equipamento Jeol (modelo JSM 5800). Uma fina camada de ouro foi depositada na superfície da amostra para torná-la condutiva.

Visando determinar o tamanho de cristalito foi utilizado o *software* WinFit 1.0[®], para a análise por *single line* ^(11,12).

Análise termogravimétrica (Metler & Toledo SDTA 851 TGA) foi realizada até 1000°C , com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ em atmosfera de ar sintético.

A área superficial específica (Nova 1000, QuantaChrome) foi determinada pelo método BET (Brunauer–Emmett–Teller) utilizando-se N_2 como gás adsorvente. As amostras foram previamente preparadas em vácuo e temperatura de 70°C por 3 horas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A decomposição térmica das fibras contendo titânio, cério, cobre e PVB foi acompanhada por análise térmica, como mostra a Figura 1.

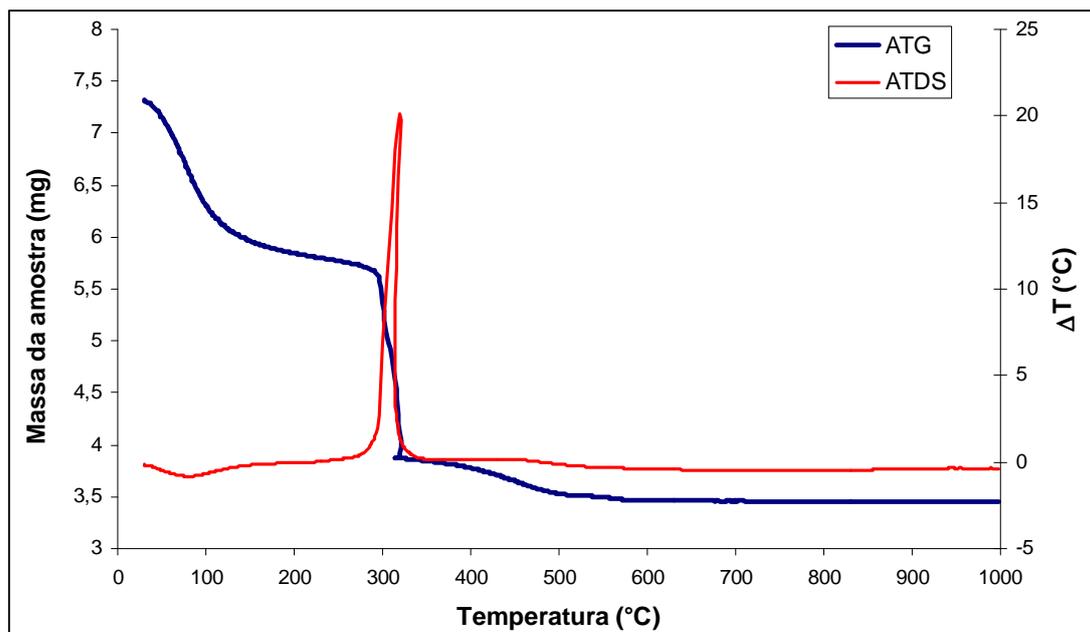


Figura 1 – Análise térmica das fibras contendo titânio, cério, cobre e PVB.

A curva de análise termogravimétrica apresenta uma contínua perda de massa da amostra até aproximadamente 300°C. Esta perda é causada, provavelmente, pela perda de etanol, decomposição de PVB e outros componentes orgânicos presentes. Acima de 600°C não há outras perdas significativas de massa. Desta maneira, o tratamento térmico a ser realizado nas fibras variou entre 500 e 1000°C.

A curva de análise térmica diferencial mostra um pico exotérmico acima de 300°C associado à perda de massa provavelmente relacionada à degradação de PVB.

A morfologia das fibras foi examinada utilizando-se o microscópio eletrônico de varredura (MEV) e o microscópio eletrônico de transmissão (MET). A Figura 2a mostra a imagem obtida por MEV e a Figura 2b mostra imagem obtida por MET das fibras após tratamento térmico a 650°C.

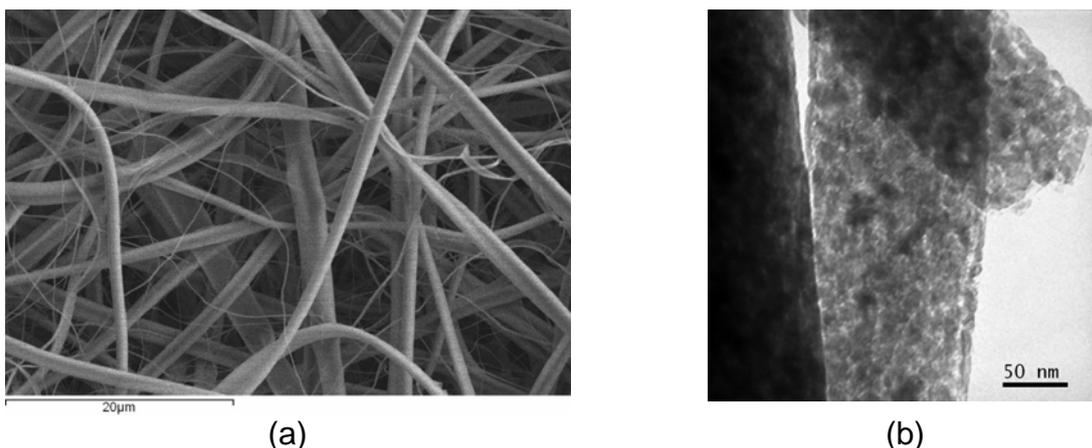


Figure 2 – Fibras obtidas por *electrospinning* após tratamento térmico 650°C:
(a) MEV e (b) MET

O diâmetro médio das fibras é de 100nm após tratamento térmico. Se comparados os diâmetros antes e após o tratamento térmico há uma redução do diâmetro das fibras causada principalmente pela perda de compostos orgânicos durante o tratamento térmico. O tamanho médio dos cristalitos, observado por microscopia eletrônica de transmissão (MET) é de 17nm.

A Figura 3 apresenta a análise da superfície das fibras após tratamento térmico, realizada por XPS. Percebe-se a presença de óxido de cério e a presença de cobre não foi detectada.

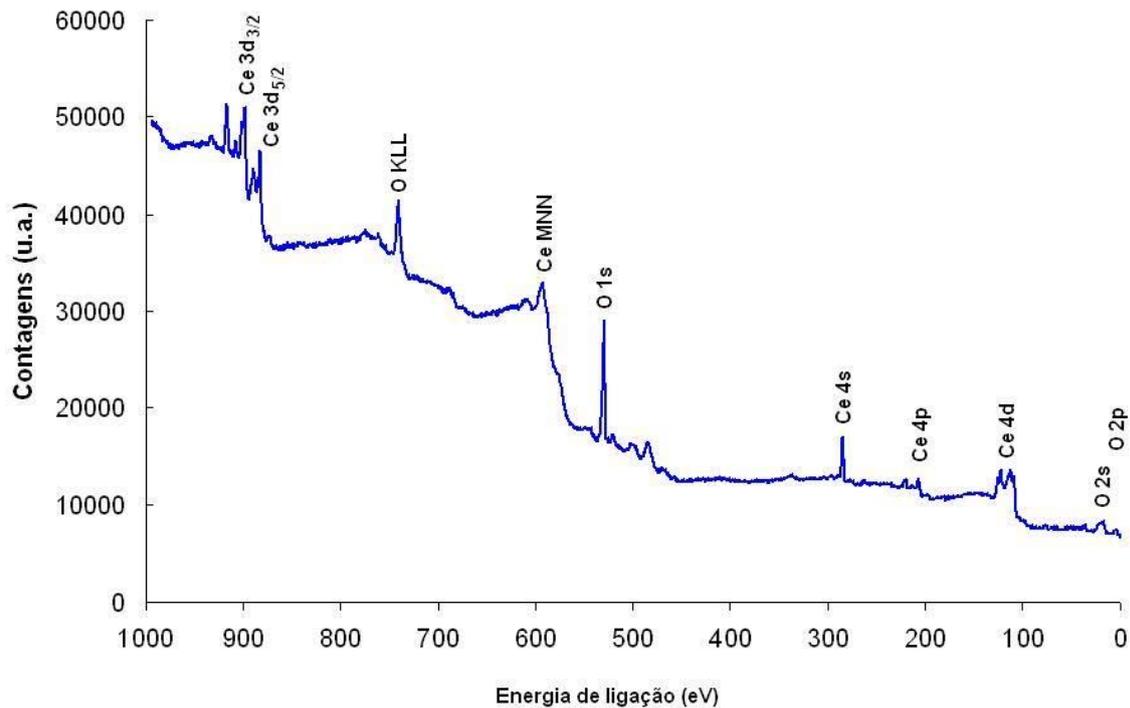


Figura 3 – Espectroscopia fotoelétrica de raios X (XPS) das fibras após tratamento térmico a 650°C.

A área superficial específica (ASS) determinada por BET das fibras tratadas termicamente 650°C foi de 49,7m²/g.

A atividade catalítica das fibras foi medida através da análise dos gases consumidos e gerados durante o aquecimento até 600°C de uma mistura gasosa contendo 10% de metano e 90% de ar sintético, com vazões, medidas com rotâmetro, de 400 e 2500cm³/min de metano e ar, respectivamente.

Primeiramente foi realizado um ensaio sem o catalisador, apenas o aquecimento da mistura gasosa. As quantidades dos gases C_xH_y, O₂, CO₂, se mantiveram constantes. Não foi detectada a formação de CO, NO ou NO_x durante o aquecimento dos gases na ausência do catalisador.

A Figura 4 representa um diagrama do ensaio na presença do catalisador, mostrando a variação na quantidade dos gases O₂, CO₂ e CO, típicos de um processo de combustão.

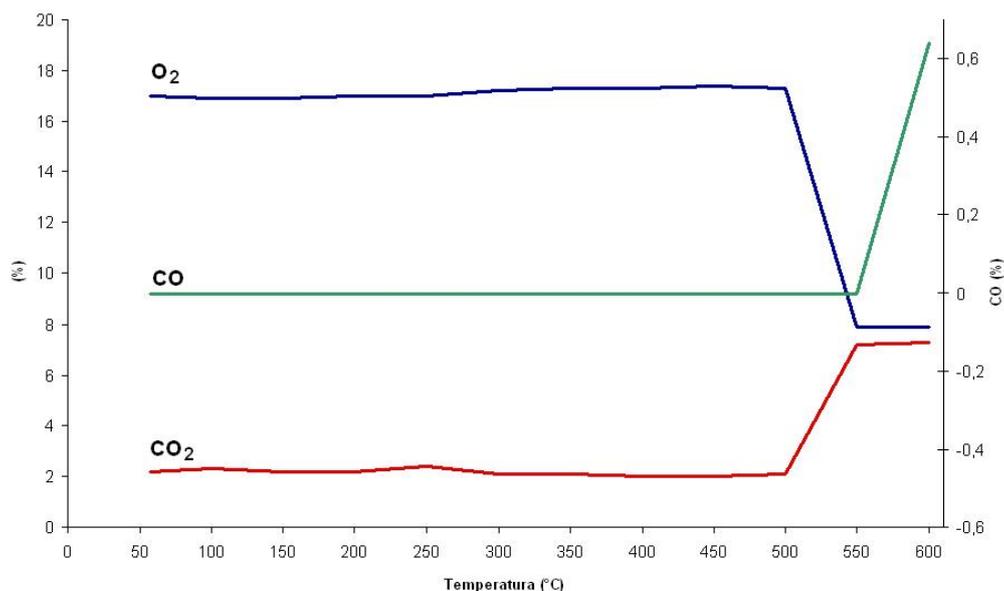


Figura 3 – Espectroscopia fotoelétrica de raios X (XPS) das fibras após tratamento térmico a 650°C.

Na presença de 0,29g das fibras sintetizadas por *electrospinning*, contendo cério e cobre, o catalisador, houve o início do processo de combustão a partir de 550°C, quando se notou um decréscimo da quantidade de C_xH_y e O_2 e um aumento nas quantidades de CO_2 , CO, NO e NO_x .

CONCLUSÕES

Fibras de titânio dopadas com cério e cobre foram obtidas através da técnica de *electrospinning*. As imagens de MEV apresentam fibras orientadas aleatoriamente sob o substrato. As imagens de MET mostram que o diâmetro das fibras é de aproximadamente 100nm e o tamanho de seus cristalitos são da ordem de 17nm.

A atividade catalítica das fibras foi significativa. Na ausência dos catalisadores até a temperatura de 600°C não houve a reação de combustão da mistura metano e ar para as vazões de gases utilizadas. Na presença do catalisador, a reação de combustão iniciou em torno de 550°C, com o consumo de metano e oxigênio e a formação de CO e CO_2 . Não se notou a formação de NO e NO_x na presença do catalisador.

REFERÊNCIAS

- ¹ Tok, A.I.Y.; Boey, F.Y.C.; Du, S.W.; Wong, B.K. *Mat. Sci. Eng. B-Solid.*, v.130, p.114-119, 2006.
- ² Hwang, C.-C.; Wu, T.-Y.;. *Mat. Sci. Eng. B-Solid.*, v.111, p.197-206, 2004.
- ³ Reneker D H and Chun I 1996 *Nanotechnology* 7 216.
- ⁴ Reneker D H, Yarin A L, Fong H, Koombhongse S 2000 *J. Appl. Phys.* 87 4531.
- ⁵ Deitzel J M, Kleinmeyer J, Harris D and Beck T N C 2001 *Polymer* 42 261.
- ⁶ Shin Y M, Hohman M M, Brenner M P and Rutledge G C 2001 *Polymer* 42 9955.
- ⁷ Harrison, B.; Diwell, A. F.; Hallet, C.; *Platinum Metal Rev.* 1988, 32, 73.
- ⁸ Serre, C.; Garin, F.; Belot, G.; Maire, G.; *J. Catal.* 1993, 141, 1.
- ⁹ Petrov, L. A.; Soria, J.; Conesa, J. C.; Coronado, J. M.; Martínez-Arias, A.; Cataluña, R.; Arcoya, A.; Seoane X. L.; *Catal. and Aut. Pol. Control III* 1995, 96, 215.
- ¹⁰ Somorjai, G. A.; Jernigan, G. G.; *J. Catal.* 1994, 147, 567.
- ¹¹ Toth, M.N. *Acta Miner. Petrogr. Szeged*, v.24, p.115-119, 1979.

STUDY OF THE CATALYTIC ACTIVITY OF CERAMIC NANOFIBERS IN THE METHANE COMBUSTION

ABSTRACT

In this work titanium oxide fibers, doped with cerium and copper, were synthesized using the electrospinning process. Titanium propoxide was used as a precursor in the electrospinning synthesis. The obtained fibers were heat treated after receive a spray with an alcoholic solution of cerium acetate and copper nitrate. The non-tissue material obtained was characterized by X-ray diffraction to determine the phase and crystallite size, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), BET method to determine the surface and SEM to analyze the microstructure of the fibers. The catalytic activity was evaluated by methane and air combustion under different temperatures. The amount of combustion gases such as NO_x, C_xH_y, CO e CO₂, were analyzed.

Key words: catalysis, cerium oxide, electrospinning.