

ATIVIDADE CATALÍTICA DE FIBRAS DE ÓXIDO DE CÉRIO DOPADAS OU NÃO COM COBRE NA COMBUSTÃO DE METANO

R. Reolon⁽¹⁾; F. A. Berutti⁽²⁾; A. K. Alves⁽¹⁾; C. P. Bergmann⁽¹⁾

(1) Universidade Federal do Rio Grande do Sul

(2) Universidade Federal do Pampa

Av. Osvaldo Aranha, 99 sala 705C, Porto Alegre-RS 90035-190

raquelreolon@gmail.com

RESUMO

Neste trabalho fibras de óxido de cério dopadas com cobre foram sintetizadas pelo método electrospinning. Utilizaram-se sais inorgânicos (acetatos ou nitratos) como precursores neste processo. As fibras obtidas foram tratadas termicamente e o material obtido na forma de um não-tecido foi caracterizado quanto à presença de fases cristalinas por difração de raios X, área superficial específica pelo método BET e microscopia eletrônica de varredura. A atividade catalítica das fibras de céria, dopadas ou não com diferentes teores de cobre, 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 CO₂.

Palavras-chave: óxido de cério, catalisadores, combustão.

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 óxido de cério dopadas com cobre foram obtidas a partir de uma solução de acetato de cério, nitrato de cobre e polivinilbutiral (PVB). Esta solução passou pelo processo de electrospinning para dar origem a fibras nanoestruturadas. Depois do tratamento térmico, fibras de 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. A atividade catalítica foi avaliada pela quantidade de O₂ consumido e CO e CO₂ formado, para a combustão de metano e ar.

EXPERIMENTAL

Materiais

Uma solução contendo acetato de cério e álcool etílico anidro foi preparada. Esta solução foi misturada com 12mL de uma solução alcoólica de polivinilbutiral (PVB, Clariant) - 15% em etanol. A solução final foi utilizada no processo de *electrospinning* imediatamente após o preparo.

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 0,1L/min e ar sintético (20% O₂ e 80% N₂) de 0,9L/min. A quantidade dos gases C_xH_y, O₂, CO, CO₂, NO, NO_x foram medidas através de um analisador de gases portáteis marca Eurotron modelo Ecoline 4000.

Electrospinning

A partir da mistura de acetato de cério, nitrato de cobre e PVB foram obtidas fibras utilizando-se a técnica de *electrospinning*.

Em um processo de *electrospinning* típico, a solução do precursor é colocada em uma seringa de 5mL conectada a uma agulha hipodérmica 10-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-eletródo 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 CuK α . A análise foi realizada a uma taxa de 0,05°/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.

Análise termogravimétrica (Mettler & Toledo SDTA 851 TGA) foi realizada até 1000°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min em atmosfera de ar sintético.

A área superficial específica (Nova 1000, QuantaChrome) foi determinada pelo método BET (Brunauer–Emmett–Teller) utilizando-se N₂ 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 nitrato de cério, acetato de cobre e PVB foi acompanhada por análise térmica, como mostra a Figura 1.

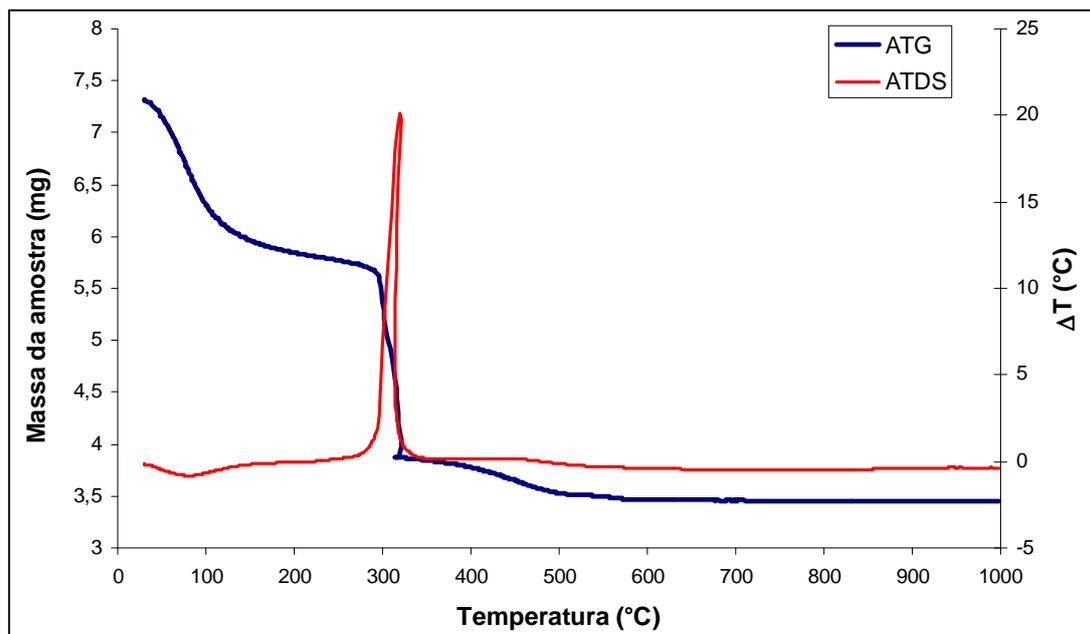


Figura 1 – Análise térmica das fibras contendo cério, cobre e PVB.

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.

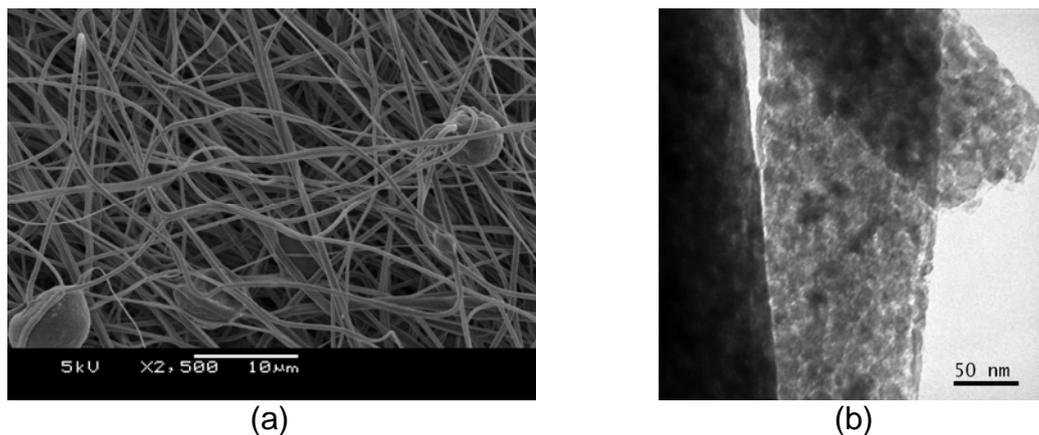


Figure 2 – Fibras obtidas por *electrospinning* após tratamento térmico 650°C:
(a) MEV e (b) MET

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 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.

Primeiramente foi realizado um ensaio sem catalisador, apenas o aquecimento da mistura gasosa. As quantidades dos gases C_xH_y, O₂, CO₂, se mantiveram constantes. Durante o aquecimento dos gases na ausência do catalisador foi detectada a formação de NO e NO_x até o valor de 4ppm.

A Figura 3 representa um diagrama do ensaio na presença de catalisador (óxido de cério com 0,5% de cobre), mostrando a variação na quantidade dos gases O_2 , CO_2 e C_xH_y , típicos do processo de combustão de metano.

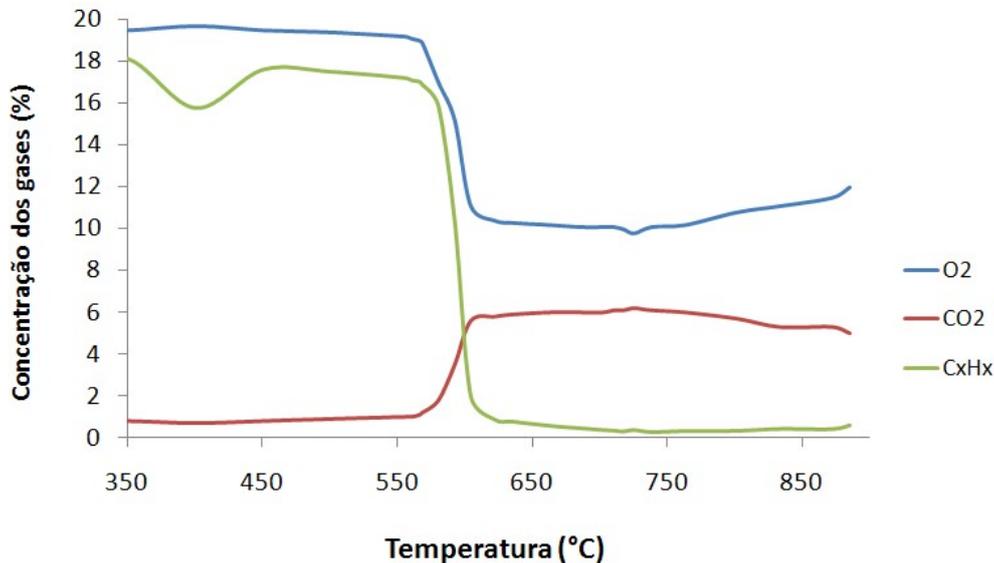


Figura 3 – Variação na concentração dos gases O_2 , CO_2 e C_xH_y , do processo de combustão de metano utilizando fibras contendo 0,5% de cobre.

Na presença de 0,29g de catalisador, fibras sintetizadas por *electrospinning* contendo óxido de cério e 0,5% de cobre, houve o início do processo de combustão a partir de 600°C, quando se notou um decréscimo significativo da quantidade de C_xH_y e O_2 e um aumento nas quantidades de CO_2 . Os valores das concentrações de metano caíram para aproximadamente 1%, indicando a quase completa conversão deste gás.

CONCLUSÕES

Fibras de óxido de 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/ou CO₂. 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.

CATALYTIC ACTIVITY OF CERIUM OXIDE AND COPPER DOPED FIBERS IN THE METHANE COMBUSTION

ABSTRACT

In this work pure cerium oxide fibers and copper doped fibers, were synthesized using the electrospinning technique. Inorganic and organic salts (nitrate and acetate) were used as a precursor in the electrospinning synthesis. The obtained fibers were heat treated and the non-tissue material obtained was characterized by X-ray diffraction to determine the phase crystallinity, 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.