

INFLUENCIA DA MORFOLOGIA DE FIBRAS CERÂMICAS NA COMBUSTÃO CATALÍTICA DO METANO

A. C. Tabarelli, A. K. Alves, C. P. Bergmann
Universidade Federal do Rio Grande do Sul – Departamento de Materiais
Av. Osvaldo Aranha, 99 sala 705C - Porto Alegre-RS, Brasil 90035-190
andretabarelli@gmail.com

RESUMO

O metano, considerado o principal constituinte do gás natural, tem sido largamente empregado como fonte de energia. Durante sua combustão são produzidos poluentes que geram preocupações e necessidade de eliminar ou reduzir a emissão desses agentes na atmosfera. Um dos principais meios de controle de emissões é o emprego de catalisadores. Buscando contribuir para o desenvolvimento de novos catalisadores, este estudo analisou a morfologia de fibras cerâmicas de óxido de cério (céria) dopadas com cobre obtidas pelo método de electrospinning, com objetivo de verificar seus efeitos na atividade catalítica. Foram variados os parâmetros distância dos eletrodos, diâmetro do capilar e voltagem aplicada entre eletrodos. As caracterizações realizadas foram: Microscopia eletrônica de Varredura, Análise termogravimétrica, BET e difração de raios X (DXR). Os resultados indicam que após o tratamento térmico houve uma redução de aproximadamente 40% no diâmetro da fibra e a área superficial específica variou entre 28,929 e 34,501 m²/g.

Palavras-chave: *Electrospinning*, morfologia, fibras cerâmicas, céria.

INTRODUÇÃO

O estudo da combustão catalítica do metano intensificou-se nos últimos anos em vista da sua aplicação na área de controle ambiental, podendo minimizar a emissão de resíduos prejudiciais ao meio ambiente. O metano é considerado o principal constituinte do gás natural e tem sido largamente empregado como fonte de energia para automóveis, usinas termoelétricas entre outros. Durante sua

combustão, são gerados alguns poluentes atmosféricos como CO_2 , NO_x , CH_4 residual. Porém, a presença destes poluentes na atmosfera vem atingindo níveis cada vez mais elevados o que gera a necessidade de eliminá-los ou ao menos reduzi-los na atmosfera⁽¹⁾. O emprego de catalisadores é um dos principais meios de controle dessas emissões, pois decompõe esses gases contaminantes, diminuindo a energia de ativação no início da reação de combustão⁽²⁾.

Uma alternativa economicamente viável é o uso de catalisadores de metais de transição e seus óxidos. Dados na literaturarelatam estudos relacionados a síntese de catalisadores e técnicas de preparo que visam o uso de materiais nanoestruturados com grande potencial tecnológico e industrial⁽³⁾. Materiais em dimensões nanométricas têm grande aplicabilidade devido à possibilidade de obtenção de diversas morfologias e geometrias por meio de manipulação. Os experimentos iniciais para a produção de nanofibras cerâmicas foram realizados por Larsen *et al.* que combinaram a técnica de *electrospinning* com o método sol-gel. Nesses experimentos, eles conseguiram produzir nanofibras a partir de óxidos inorgânicos e materiais híbridos⁽⁴⁾.

Nesta pesquisa, será relatada a síntese e caracterização das propriedades morfológicas de fibras de óxido de cério (céria) dopadas com cobre aplicadas como catalisador na reação de combustão de metano.

A ceria foi selecionada devido principalmente às suas características de elevada atividade em reações redox e favorecer a dispersão metálica na presença de um metal de transição. Como catalisador, a ceria tem atraído muito a atenção, devido a sua capacidade de armazenar oxigênio e rapidamente transferi-lo para sua superfície^(5,6).

Alguns autores mencionam que o principal problema do óxido de cério é a perda da capacidade de armazenamento de oxigênio (OSC), devido ao tratamento térmico que provoca a redução da área de superfície. Entretanto, em relação ao desempenho de catalisadores de óxido de cério para a oxidação do metano os efeitos das altas temperaturas apenas modificam a área do catalisador por meio da sinterização, não afetando a natureza nem a densidade dos sítios ativos. Isso ocorre, pois a introdução do metal de transição aumenta a quantidade de defeitos na rede cristalina do catalisador favorecendo a mobilidade do oxigênio, aumentando o seu desempenho⁽⁷⁾.

O metal cobre tem sido investigado na dopagem do CeO_2 para intensificar a oxidação de CO, hidrocarbonetos saturados e redução de NO com CO⁽⁸⁾. Apesar do cobre ser utilizado algumas vezes como catalisador comercial, este metal tem sido estudado suportado em outros materiais pois apresenta algumas desvantagens como a baixa estabilidade térmica em temperaturas superiores a 300°C. Além disso, o processo de redução é altamente exotérmico, a desativação é irreversível quando exposto à água⁽⁹⁾.

Para obtenção das fibras de óxido de cério dopadas com cobre, a técnica de *electrospinning* foi explorada, pois permite o controle sobre a morfologia das fibras a partir das condições apropriadas de processamento. O termo *electrospinning* descreve uma classe de fibras formadas por forças eletrostáticas. Esta força complementa ou substitui as forças mecânicas convencionais como forças pneumáticas e hidrostáticas e é utilizada para formar o jato e reduzir o tamanho das fibras ou gotas. Esse método de formação de fios é utilizado na produção de fibras poliméricas, compósitos e cerâmicos, porém poucas são as investigações sistemáticas sobre a produção de fibras cerâmicas e a influência dos diversos parâmetros críticos quanto a sua fabricação e propriedades^(10,11).

O processo de *electrospinning*, de maneira geral, ocorre a partir de um capilar carregado eletricamente cuja ponta - um jato único de fluido - é submetida a cargas de repulsão radiais que ocasionam sua divisão em pequenos filamentos. Estes múltiplos e minúsculos filamentos dão origem a fibras de diâmetros reduzidos ao atingirem o pólo elétrico oposto⁽⁷⁾. Essa técnica utiliza campos elétricos de alta tensão (5-50KV) e baixa corrente (0,5 -1 μ A) para produção de fibras de não-tecido⁽¹¹⁾.

Durante o estiramento do jato polimérico, são observados que alguns parâmetros podem modificar a morfologia das fibras eletrofiadas. Dentre esses, cita-se: as propriedades intrínsecas da solução (como viscosidade, concentração e massa molecular do polímero, condutividade elétrica, constante dielétrica, elasticidade e tensão superficial); as condições operacionais (como voltagem aplicada, fluxo do fluido, diâmetro do capilar e distância entre o capilar e o coletor) e; as condições ambientais (como temperatura, umidade e pressão atmosférica)⁽¹²⁾.

Para o desenvolvimento desta pesquisa, a metodologia utilizada foi dividida em duas etapas, como: obtenção de fibras cerâmicas por *electrospinning* e caracterização do material obtido com intuito de avaliar e estabelecer inter-relações

entre as propriedades morfológicas das fibras e suas características catalíticas. As principais caracterizações realizadas foram: microscopia eletrônica de varredura, análise termogravimétrica (ATG) e área superficial específica por meio do método BET.

MATERIAIS E MÉTODOS

A solução empregada no *electrospinning* foi preparada a partir de uma solução com os precursores nitrato de cério III hexahidratado $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Neon) e de acetato de cobre II monohidratado $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{Cu} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich), diluídos em uma quantia mínima de álcool etílico. Posteriormente, foi adicionado uma solução de polivinilbutiral (PVB, Mowital B 30T) na concentração 10% em álcool etílico. A solução inorgânica foi preparada com 1mol de céria. O cobre foi adicionado numa concentração de 0,05% de mol. Subsequentemente, o gel resultante foi colocado em uma seringa de 5 ml, a qual foi acoplado um capilar com diâmetro externo de 1,0 e 1,2 mm. O coletor giratório na forma de tambor foi aterrado e coberto por uma folha de papel alumínio. Duas distâncias entre o capilar e o coletor foram investigadas: 100 mm e 130 mm.

A voltagem usada no equipamento foi de 13,5kV e a vazão da solução foi ajustada para 0,8ml/h. Cada amostra foi colhida após 30 minutos de *electrospinning* e permaneceu em repouso por 24 horas em temperatura ambiente. Após o processo de secagem, as fibras foram tratadas termicamente a 600°C por 15 minutos, partindo-se do forno a temperatura ambiente e utilizando-se uma taxa de aquecimento de 1,4°C/min.

Para a caracterização das fibras, utilizou-se as técnicas de microscopia eletrônica de varredura [Hitachi®, modelo TM3000] e análise termogravimétrica [Mettler-Toledo® TGA/SDTA851e]. A área superficial específica (ASE) das fibras foi determinada utilizando a técnica isoterma de adsorção/dessorção de N_2 , propostas por Brunauer-Emmet-Teller (BET), empregando o equipamento Quantachrome-modelo NovaWin2 e difração de raios X [Philips X'Pert MPD] para determinação qualitativa das fases cristalinas. As amostras foram previamente preparadas em vácuo e temperatura de 350°C por 1 hora. O diâmetro das fibras foi medido com a ajuda do *software* ImageTool UTHSCSA®.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Figuras 1, 2 e 3 apresentam imagens por microscopia eletrônica de varredura das fibras como obtidas por *electrospinning*. Por essas imagens, é possível observar uma variação no diâmetro das fibras em função dos parâmetros utilizados. Como obtidas, as fibras apresentam formação de contas, que ocorrem devido às interações soluto-solvente serem menores que as interações solvente-solvente⁽¹³⁾.

A Tabela 1 apresenta a variação de diâmetro das fibras como obtidas. O valor mais significativo foi encontrado na amostra 2 (distância do coletor 130 mm e capilar 1,2) possivelmente devido à aglomeração de polímero no coletor.

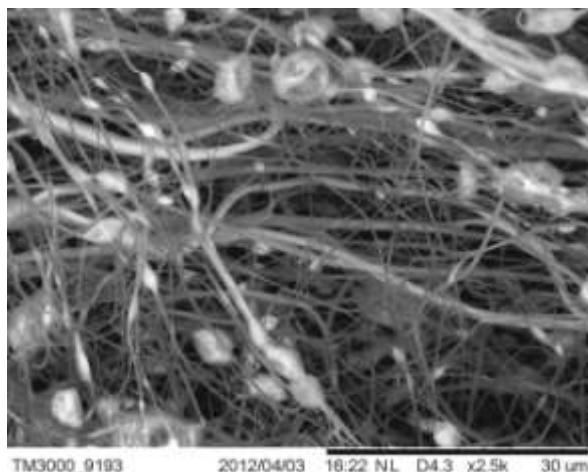


Figura. 1 – Imagem obtida por MEV de fibras de cera dopadas com cobre, obtidas por *electrospinning*, empregando uma distância do coletor de 130 mm e capilar 1,0 (amostra 1).

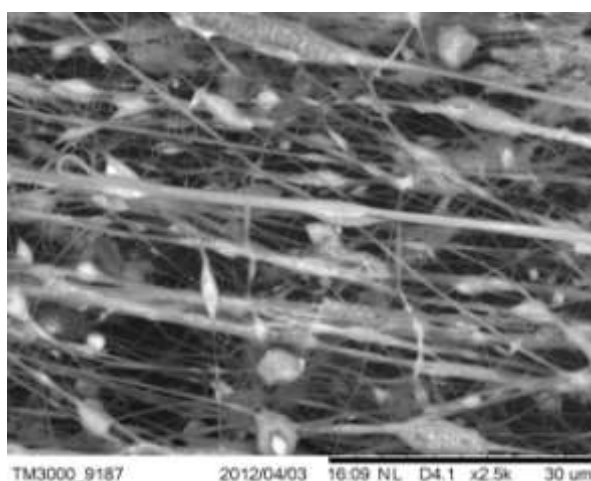


Figura. 2 – Imagem obtida por MEV de fibras de cera dopadas com cobre, obtidas por *electrospinning*, empregando uma distância do coletor de 130 mm e capilar 1,2 (amostra 2).

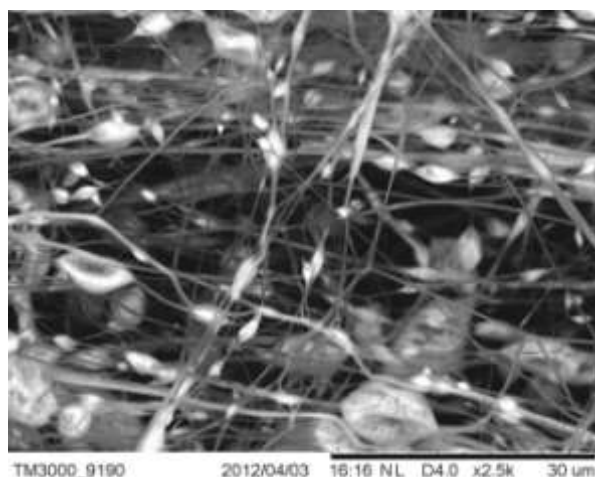


Figura. 3 – Imagem obtida por MEV de fibras de céria dopadas com cobre, obtidas por *electrospinning*, empregando uma distância do coletor de 100 mm e capilar 1,0 (amostra 3).

Tabela 1 – Diâmetro das fibras de céria dopadas com cobre, como obtidas por *electrospinning*.

Amostras	Diâmetro (μm)	
	Média	Desvio Padrão
1	0,32	0,13
2	0,63	0,36
3	0,45	0,16

Na análise termogravimétrica de ATG/DTG, as fibras como obtidas foram aquecidas na faixa de temperatura de 30-1000°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera de ar sintético, com o intuito de identificar a perda de massa por temperatura. As Figuras 4 e 5 apresentam respectivamente as curvas características de ATG e sua derivada DTG.

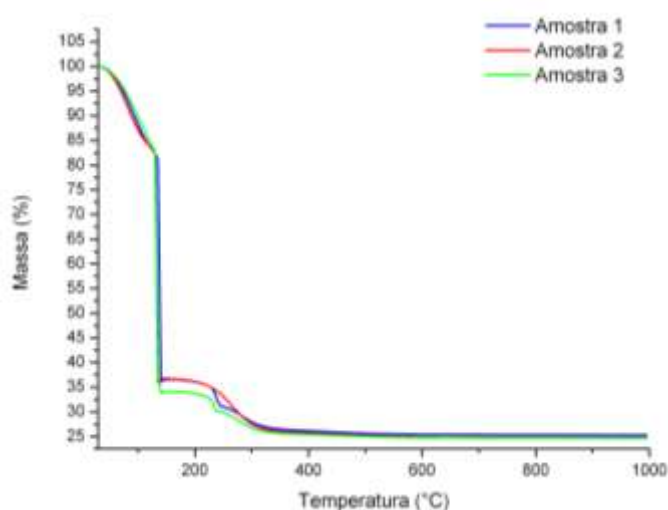


Figura 4 – Curvas termogravimétricas (TGA) das fibras de céria dopadas com cobre, obtidas por *electrospinning* em função dos parâmetros empregados (distância entre eletrodos e diâmetro do capilar).

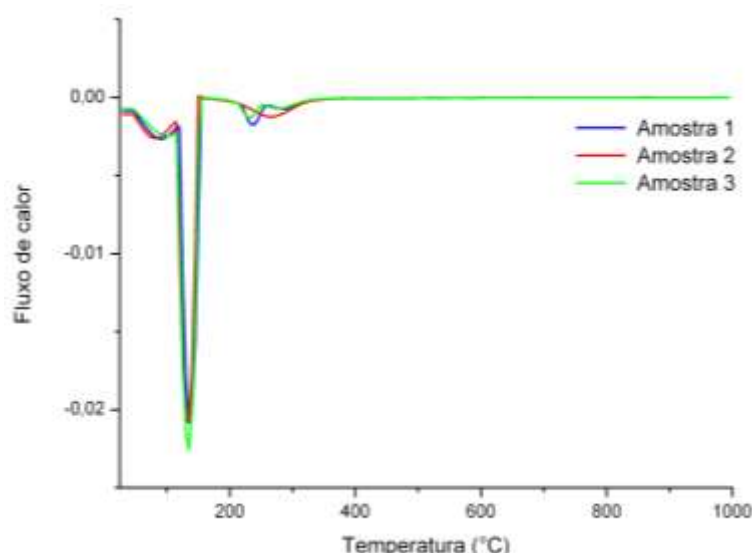


Figura 5 – Curvas termogravimétricas (DTG) das fibras de céria dopadas com cobre, obtidas por *electrospinning* em função dos parâmetros empregados (distância entre eletrodos e diâmetro do capilar).

De acordo com as curvas de ATG (Figura 4), as amostras analisadas das fibras de céria dopadas com cobre apresentaram características semelhantes onde há uma contínua perda de massa até 140°C, provavelmente pela eliminação de água de hidratação e solvente residual presente na estrutura da fibra. Já a segunda inclinação da curva, entre 140°C e 350°C é resultado da decomposição polimérica e representa aproximadamente 75% da perda total de massa.

Com os resultados obtidos nas análises térmicas, estabeleceu-se o tratamento térmico em 600°C por 15 minutos, pois a partir dessa temperatura seria possível eliminar totalmente os compostos orgânicos presentes nas fibras, restando apenas o catalisador de céria dopado com cobre.

As Figuras 6, 7 e 8 apresentam imagens por microscopia eletrônica de varredura das fibras de céria dopadas com cobre após o tratamento térmico.

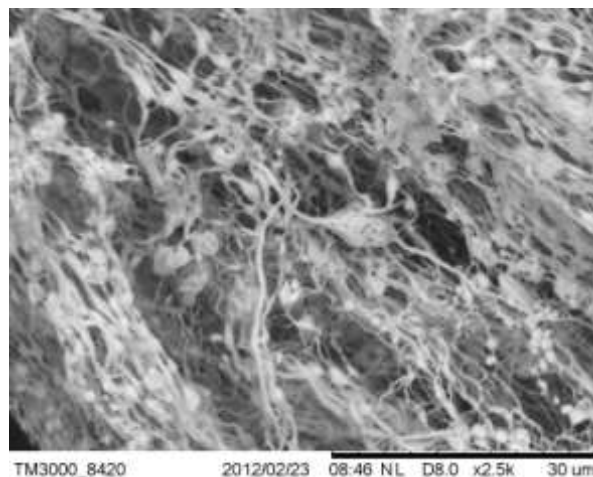


Figura. 4 – Imagem obtida por MEV de fibras de céria dopadas com cobre, obtidas por *electrospinnig*, empregando uma distância do coletor de 130 mm e capilar 1,0 (amostra 1), após tratamento térmico a 600°C.

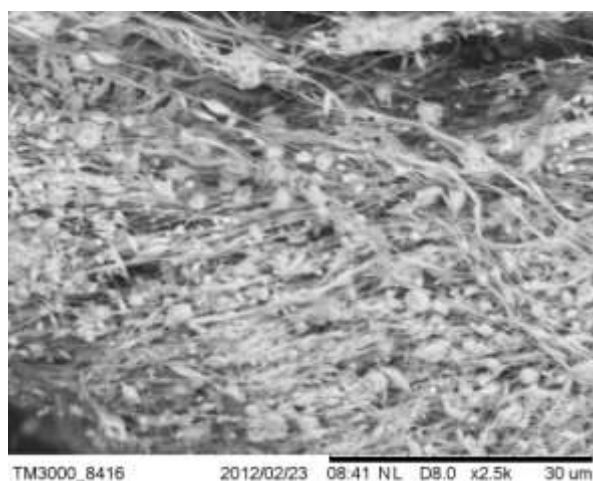


Figura. 5 – Imagem obtida por MEV de fibras de céria dopadas com cobre, obtidas por *electrospinnig*, empregando uma distância do coletor de 130 mm e capilar 1,2 (amostra 2), após tratamento térmico a 600°C.

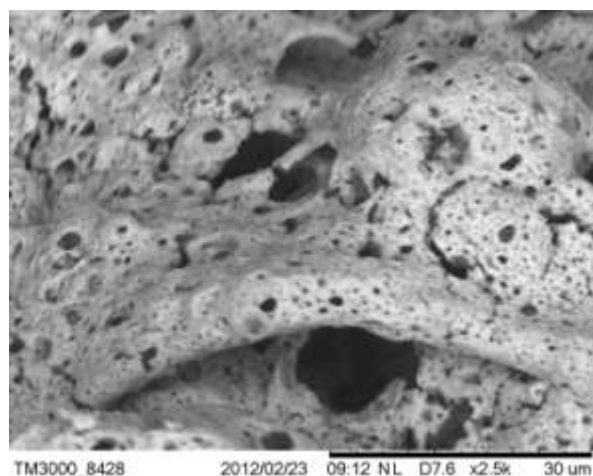


Figura. 6 – Imagem obtida por MEV de fibras de céria dopadas com cobre, obtidas por *electrospinnig*, empregando uma distância do coletor de 100 mm e capilar 1,0 (amostra 3), após tratamento térmico a 600°C.

As Figuras 6 e 7 sugerem uma redução no diâmetro das fibras, associada à perda de compostos orgânicos durante o tratamento térmico, quando a distância do coletor foi de 130 mm. Esta redução de aproximadamente 40% tornou a estrutura da fibra consideravelmente menos resistente ao manuseio.

As imagens por MEV das fibras apresentadas na Figura 8 sugerem uma aglomeração que gerou uma estrutura porosa com elevada área superficial, que é de grande interesse para as reações catalíticas, já que estas ocorrem na superfície do catalisador. Essa aglomeração se deve provavelmente ao fato de que quando foi empregada uma menor distância entre os eletrodos (100 mm) e o menor capilar (1,0), a solução que possui condutividade elétrica devido aos reagentes usados, acabou experimentando um campo elétrico mais intenso que as outras soluções que percorriam uma distância maior entre os coletores.

A área superficial das fibras de céria dopadas com cobre após tratamento térmico variou em um intervalo bastante restrito: entre 28,9 e 34,5 m²/g. Isso sugere que os parâmetros investigados (distância dos eletrodos, diâmetro do capilar e voltagem aplicada entre eletrodos) não interferiram significativamente na área superficial das fibras obtidas e sim o tratamento térmico a 600°C a que foram submetidas.

A análise de raios X (DRX) foi realizada nas fibras após o tratamento térmico realizado até 600°C. O resultado da análise é apresentado na Figura 7. Nota-se que para todas as fibras, independente da distância entre os eletrodos e diâmetro externo do capilar, apenas a presença do óxido de cério pode ser detectada. A não detecção de fases contendo cobre nas fibras é decorrente das limitações da técnica de difração de raios X, que possibilita a identificação de fases em concentrações maiores que 5%.

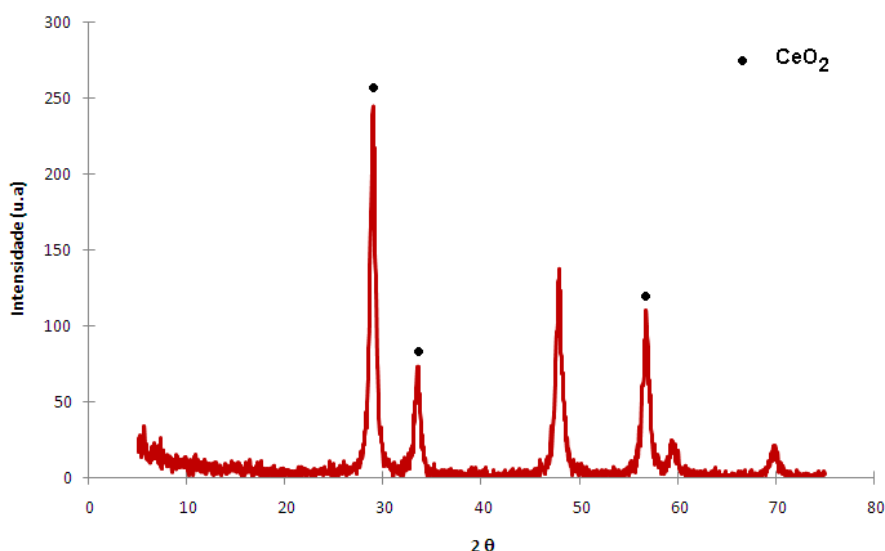


Figura 7 - Difratoograma de raios X típico das fibras obtidas por electrospinning contendo 0,05% de cobre após tratamento térmico de 600°C

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos permitem inferir que a técnica de *electrospinning* apresenta excelente potencial para síntese de fibras de óxido de cério dopadas com cobre para aplicação como catalisador na reação de combustão de metano. Os resultados indicam também que a variação dos parâmetros investigados (distância dos eletrodos, diâmetro do capilar e voltagem aplicada entre eletrodos) é crítica na definição da morfologia das fibras. Assim, o menor diâmetro do capilar e a maior distância entre os eletrodos resultarão em um menor diâmetro das fibras.

Baseado nas análises de MEV, as fibras obtidas antes do tratamento térmico apresentaram uma elevada formação de contas, que ocorrem devido às interações soluto-solvente serem menores que as interações solvente-solvente. A variação de diâmetro ocorreu entre 0,32 e 0,63µm relacionadas aos diferentes parâmetros utilizados. O valor mais elevado foi obtido quando empregado o maior diâmetro do capilar (1,2).

Após o tratamento térmico a 600°C, houve uma redução de diâmetro de aproximadamente 40% causada principalmente pela perda de compostos orgânicos (indicada pela análise térmica realizada). As fibras obtidas com menor distância entre os eletrodos (100 mm) e o menor capilar (1,0) apresentaram uma estrutura aglomerada e porosa de maior área superficial.

A área superficial das fibras de céria dopadas com cobre após tratamento térmico variou em um intervalo bastante restrito: entre 28,9 e 34,5 m²/g, o que sugere maior dependência com o tratamento térmico do que com os parâmetros investigados (distância dos eletrodos, diâmetro do capilar e voltagem aplicada entre eletrodos).

AGRADECIMENTOS

Ao Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo para o Setor de Petróleo e Gás (PRH-ANP), que visa à formação de profissionais especializados para a indústria de petróleo e gás natural. Aos Professores Annelise Kopp Alves e Carlos Pérez Bergmann, pelos ensinamentos.

REFERÊNCIAS

1. MOURA, J. P.; PINTO, F. A. Estudo da Cinética Química na Atividade Catalítica para Combustão do Metano. *Revista Analytica*, n.28, p.66-72, 2007.
2. SHAO, C.; GUAN, H.; LIU, Y.; GONG, J.; YU, N.; YANG, X. A Novel method for making ZrO₂ nanofibers via an electrospinning technique. *Journal of Chrystal Growth*, v.267, p. 380-384, 2004.
3. RUTLEDGE, G.C., FRIDRIKH, S.V. Formation of Fibers by Electrospinning. *Advanced Drug Delivery Reviews*, v.59, p.1384–1391, 2007.
4. PORTELA, P.M.D. Montagem e Automatização de um Sistema de Electrospinning. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Electrónica Industrial e Computadores) - Universidade do Minho, Portugal.
5. NEIVA, L.S., ANDRADE, H.M.C.; GAMA, L. CuO-CeO₂ catalytic systems destined for CO removal synthesized by means of the pechini method: an evaluation of the structures obtained. *Journal of Chemical Engineering and Materials Science*, v.2(5), p. 69-75, 2011.
6. DOMINGUES, S.; PEREIRA, T.J.; FLORENTINO, A.O. CAVALHEIRO, A.A.; SAEKI, M.J. Caracterização estrutural da cerâmica Tix(Sm_{0,2}Ce_{0,8})_{1-x}O_{2-δ} pelo método de Rietveld. *Ceramica*, v.53, p. 205-211, 2007.
7. PONTELLI, G. C. Obtenção por electrospinning e caracterização da microestrutura e da atividade catalítica de fibras submicrométricas de óxido de cério dopadas com cobre. 2011. Dissertação (Mestre em engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS/RS, Porto Alegre.
8. CATALUÑA, R.; BAIBICH I.M.; DALLAGO, R. M. Caracterização de catalisadores Cu/CeO₂/Al₂O₃ por redução a temperatura programada e atividade para oxidação de CO. *Química Nova*, v. 24, n.1, p. 55-59, 2001.

9. TRIMM, D.L. Minimisation of carbonmonoxide in a hydrogen stream for fuel cell application. *Applied Catalysis A: General*, v. 296, p. 1–11, 2005.
10. RUTLEDGE, G.C., FRIDRIKH, S.V. Formation of Fibers by Electrospinning. *AdvancedDrugDeliveryReviews*, v. 59, p.1384–1391, 2007.
11. ALVES, A. K., ANDRADE, P. A., BERUTTI, F. A., BERGMANN, C. P. Caracterização de Nanofibras de Zircônia obtidas por Electrospinning. In: 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2006.
12. TAN, S.H.; INAI, R.; KOTAKI, M.; RAMAKRISHNA, S. Systematic parameter study for ultra-fine fiber fabrication via electrospinning process. *Polymer*, v.46, p.6128-6134, 2005.
13. LUCAS, E. F. ; SOARES, B. G. ; MONTEIRO, E. E. C. Caracterização de polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica. Registro na Biblioteca Nacional: N° 219.603. Rio de Janeiro: Editora e-papers Serviços Editoriais Ltda, 2001.

INFLUENCE OF MORPHOLOGY OF CERAMIC FIBERS IN CATALYTIC COMBUSTION OF METHANE

ABSTRACT

Methane, considered as the main constituent of natural gas has been widely used as an energy source. During its combustion are produced pollutants that cause concern and necessity to eliminate or reduce the emission of these agents in the atmosphere. One of the main means of controlling emissions is the use of catalysts. In order to contribute to the development of new catalysts, this study analyzed the morphology of ceramic fibers of cerium oxide (ceria) doped with copper fabricated by electrospinning, in order to verify their effects on catalytic activity. Parameters were varied in distance from the electrodes, the diameter of the capillary and applied voltage between electrodes. The characterizations were performed: Scanning electron microscopy, thermogravimetric analysis, BET and X-ray diffraction (DXR). The results indicate that after the thermal treatment there was a reduction of approximately 40% fiber diameter and specific surface area ranging between 28.929 and 34.501 m²/g.

Keywords: Electrospinning, cerium, morphology, nanofibers.