

PROCESSAMENTO DE ESPUMAS VITROCERÂMICAS (LZSA) PARA SUPORTES CATALÍTICOS NA DECOMPOSIÇÃO DO ETANOL

I.E.F. Pozzobom^{1,3*}, R. Balzer⁴, L.F.D. Probst^{4,5}, J.B.R. Neto¹⁻³,
E.S.Trichês⁶, A.P. Novaes de Oliveira¹⁻³

¹Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PGMAT)

²Departamento de Engenharia Mecânica (EMC)

³Laboratório de Materiais Vitrocerâmicos (VITROCER)

⁴Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ)

⁵Departamento de Química (CFM)

Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC)

Campus Universitário – Trindade,

88040-900 Florianópolis, SC, Brasil

[*ida@ifsc.edu.br](mailto:ida@ifsc.edu.br)

⁶Universidade Federal de São Paulo / UNIFESP - São José dos Campos, SP, Brasil

RESUMO

Espumas vitrocerâmicas do sistema LZSA ($\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) foram processadas, pelo método gelcasting, para a obtenção de suportes catalíticos na produção de hidrogênio a partir da decomposição do etanol. A fase ativa do suporte (níquel metálico, 20% em massa) foi preparada pelo método de impregnação úmida usando nitrato de níquel hexahidratado. A redução ocorreu no próprio leito catalítico a 700°C, por 120 min, utilizando o gás hidrogênio com fluxo de 25 mL/min. Os ensaios catalíticos foram realizados a 550°C e 700°C, por 120 min, com fluxo de etanol líquido de 0,08 mL/min e de nitrogênio gasoso de 33,5 mL/min. Os materiais foram caracterizados por, DRX, TG/DSC, MEV, MET, RAMAN e os produtos gasosos foram identificados por cromatografia gasosa. Os resultados mostraram que espumas vitrocerâmicas ativadas com níquel podem ser usadas como suportes catalíticos na produção de hidrogênio, com 91,5% de conversão do etanol a 550°C e 95% a 700°C.

Palavras-chave: Espumas vitrocerâmicas, Etanol, Hidrogênio.

INTRODUÇÃO

As cerâmicas celulares apresentam elevada porosidade, a qual é caracterizada pela presença de células, isto é, espaços vazios entre faces e arestas sólidas ⁽¹⁾. Propriedades tais como, baixa densidade e condutividade térmica, alta área superficial e permeabilidade, associadas à alta refratariedade e resistência a ataques químicos dos materiais cerâmicos, credenciam o uso desses materiais em diversas aplicações tecnológicas, como filtros (metais fundidos e gases quentes), isolantes térmicos, membranas, sensores de gás, suportes catalíticos ⁽²⁾, material estrutural leve, implantes ósseos ⁽³⁾, adsorventes em ambientes poluídos ⁽⁴⁾, dentre outros. O tamanho da célula, morfologia e grau de interconectividade também são fatores importantes que influenciam nas aplicações potenciais destes materiais ⁽⁵⁾. Vários métodos de processamento de cerâmicas celulares foram desenvolvidos, dentre estes, o método de espumação direta pelo processo *gelcasting*, associado à aeração de uma suspensão cerâmica contendo agente espumante. Este método permite a obtenção de células com paredes densas e microestrutura homogênea, proporcionando aumento na resistência mecânica desses materiais ^(6,7).

Uma composição do sistema LZSA ($\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) foi utilizada para produzir espumas vitrocerâmicas, por *gelcasting*. Essas espumas foram utilizadas como suportes catalíticos na reação de decomposição do etanol, para obtenção de hidrogênio, usando níquel metálico como fase ativa.

A busca por novas fontes de energia pouco poluentes, motivada principalmente pela preocupação com os problemas ambientais e a redução das reservas de fontes fósseis de energia, tem aumentado o interesse do uso do hidrogênio como combustível alternativo limpo. Sua combustão resulta apenas na formação de vapor de água, liberando grande quantidade de energia, chegando a quatro vezes mais do que para qualquer energia produzida por outros combustíveis, como metano, gasolina e carvão ⁽⁸⁾.

O hidrogênio pode ser obtido principalmente, a partir do gás natural, gasolina, diesel, metanol e etanol ⁽⁹⁾. Dentre estes, o etanol vem se tornando atrativo para a sua produção, visto que provém de fonte renovável e pouco poluente ⁽¹⁰⁾.

Dos processos de geração de hidrogênio a partir de etanol destaca-se, a tecnologia de reforma a vapor e a decomposição ⁽¹¹⁾. Estas reações acontecem, quase sempre, na presença de catalisadores apropriados para aumentar a

velocidade da reação, diminuindo, assim, a necessidade de altas temperaturas e auxiliando na atividade, seletividade e estabilidade da reação.

MATERIAIS E MÉTODOS

Obtenção do suporte catalítico e preparo do catalisador

Uma composição do sistema LZSA ($\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) foi utilizada para a obtenção das espumas vitrocerâmicas usando 0,2% (em relação à massa da suspensão) de agente espumante (Alkolan CP30 EG, Oxiteno). Detalhes sobre a obtenção das espumas podem ser obtidas em POZZOBOM *et al*⁽¹²⁾.

A queima das espumas vitrocerâmicas obtidas foi realizada em três etapas: aquecimento a 1°C/min até 500°C, com patamar de 120 min (eliminação da parte orgânica) e aquecimento até 750°C, a 1°C/min (para sinterização), com patamar de 30 min (para sinterização) e resfriamento ao ar até a temperatura ambiente.

Para o preparo do catalisador, pelo método de impregnação úmida, foram utilizadas as espumas vitrocerâmicas como suporte catalítico e níquel metálico, como fase ativa. Uma quantidade conhecida do sal de níquel [$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -Vetec] foi dissolvida em água, para se obter o percentual de massa metálica desejada (20%). A solução preparada foi adicionada ao suporte catalítico, sob agitação e aquecimento lento até 90°C. Esta temperatura foi mantida até que toda a água fosse eliminada. O suporte impregnado foi seco a 100°C por 24 h e calcinado ao ar a 700°C, por 5 h.

Testes catalíticos

Os testes catalíticos de decomposição do etanol foram realizados em fase gasosa, sob pressão atmosférica em um reator tubular de quartzo com leito fixo e fluxo contínuo e inserido em um forno vertical. As temperaturas do forno foram controladas através do uso de termopares. O catalisador (0,5g) foi colocado no reator e ativado (reduzido) no próprio leito catalítico, sob fluxo de 25 mL/min de H_2 a 700°C por 120 min, com taxa de aquecimento de 10°C/min.

As reações foram realizadas a 550°C e 700°C, por 120 min, com vazões de 0,08 mL/min de etanol líquido (álcool etílico absoluto 99,5% - Lafan Química Fina LTDA), introduzido no reator por meio de uma bomba peristáltica (Gilson – Minipuls 3) e de 33,5 mL/min de nitrogênio gasoso, utilizado como gás de arraste. Os produtos obtidos foram caracterizados em um cromatógrafo gasoso (Shimadzu GC-

8A) equipado com duas colunas de separação (Peneira molecular 5A e Porapak-Q), com detector de condutividade térmica (TCD) e um cromatógrafo gasoso (Shimadzu GC-14B) com detector de ionização de chama (FID). A conversão do etanol foi calculada utilizando-se a Equação A.

$$C_{EtOH}(\%) = \frac{v \text{ etanol convertido}}{v \text{ etanol alimentado}} \times 100 \quad (A)$$

Onde $C_{EtOH}(\%)$ representa a porcentagem de conversão total de etanol e v o volume de etanol convertido ou alimentado.

A composição da fase gasosa formada foi calculada usando um padrão externo. Para isso, utilizou-se uma mistura contendo os gases n-butano, propano, dióxido de carbono, monóxido de carbono, metano, nitrogênio e hidrogênio com concentrações conhecidas. Foi injetado no cromatógrafo um volume constante desse padrão, obtendo-se seus respectivos picos cromatográficos, valores de áreas relativas e porcentagens dos componentes na mistura. Assim, foi possível relacionar o valor da porcentagem (ou área do pico cromatográfico) do padrão com a concentração de cada produto obtido.

O material sólido que se depositou sobre a superfície do catalisador na forma de coque ou na forma de carbono nanoestruturado, foi calculado de acordo com a Equação B.

$$C_{\text{produzido}} \left(\frac{g}{g_{\text{cat}}} \right) = \frac{(m_{\text{Total}} - m_{\text{catalisador}})}{m_{\text{catalisador}}} \quad (B)$$

Onde m_{Total} é a massa total (catalisador + carbono produzido após 2 h de reação) e $m_{\text{catalisador}}$ é a massa de catalisador utilizada.

Caracterização dos materiais

As fases cristalinas da amostra de LZSA foram identificadas por DRX (Philips, PW 3710). A morfologia do suporte catalítico (espuma vitrocerâmica) foi analisada por MEV (Philips, XL 30). O níquel metálico foi identificado por MET (Electron Microscope, JEOL-JEM-1011, com filamento de tungstênio de 100 KV), após a etapa de redução. O material carbonáceo produzido após os testes catalíticos foi analisado

nos termogramas de TG/DSC (TA Instruments SDT-600) e por espectroscopia Raman (Confocal Witec alpha 300R) com uma resolução espectral de $0,02 \text{ cm}^{-1}$.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os difratogramas de raios X das amostras vitrocerâmicas do sistema LZSA e dos catalisadores são apresentados na Fig. 1. Na Fig. 1(a), aparecem os picos referentes às principais fases cristalinas do LZSA: espodumênio- β (JCPDS 35-0794), silicato de zircônio (JCPDS 72-0402) e óxido de zircônio (JCPDS 78-0047). Na Fig. 1(b), os picos em $2\theta = 37^\circ$, 43° , 63° , 75° e 79° são característicos do NiO (ICDD-04-835), após a etapa de calcinação. Na Fig. 1(c), aparecem os picos em $2\theta = 44^\circ$, 52° , 76° (ICDD-04-850), característicos do níquel metálico, após o processo de redução.

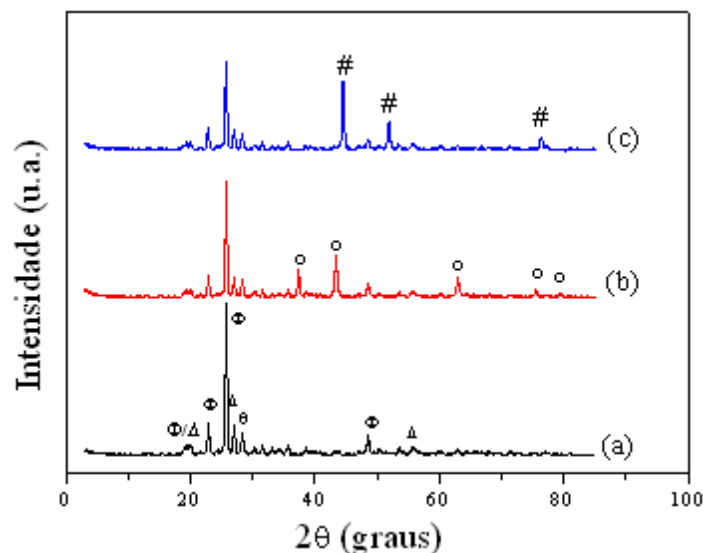


Figura 1: Difratogramas de raios X: (a) da amostra de LZSA queimado a $750^\circ\text{C}/30$ min; (b) do catalisador calcinado a $700^\circ\text{C}/5$ h; (c) do catalisador após a redução a $700^\circ\text{C}/2$ h. Φ - espodumênio- β ; Δ – silicato de zircônio; θ – óxido de zircônio; o - óxido de níquel; # - níquel metálico.

A Fig. 2 mostra uma imagem de MEV do suporte catalítico preparado com 0,2% de agente espumante. Observa-se, na Fig. 2, uma estrutura com poros tendendo a uma geometria esférica e interconectados por janelas nas paredes das células, com tamanhos na faixa de $130 - 390 \mu\text{m}$.

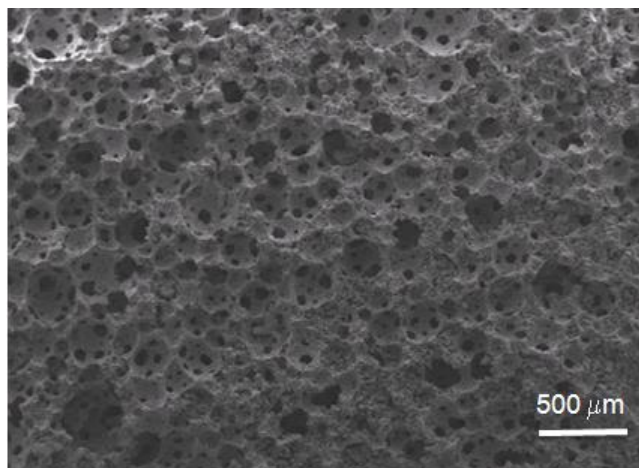


Figura 2: Micrografia (MEV) do suporte catalítico com 0,2% de agente espumante, queimado a 750°C/30 min.

A Fig. 3 mostra uma imagem de MET do catalisador após a redução, onde foi possível identificar a presença de níquel metálico na superfície e no interior do mesmo.

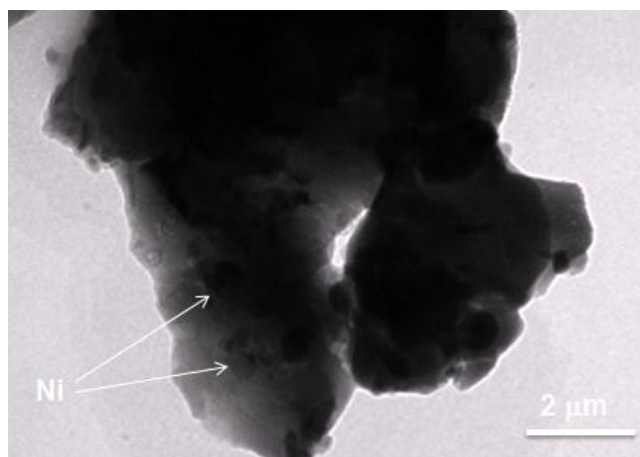


Figura 3: Micrografia (MET) do catalisador após redução com hidrogênio a 700°C por 120 min.

A atividade catalítica dos catalisadores foi avaliada nas reações de decomposição de etanol em duas temperaturas (550°C e 700°C), por 120 min.

A Fig. 4 mostra os produtos obtidos (%) durante o percurso da reação de decomposição do etanol. Na Fig.4(a) tem-se os produtos obtidos na reação realizada a 550°C, a qual se obteve conversão de 91,5% de etanol e na Fig.4(b) tem-se os produtos obtidos na reação realizada a 700°C, com conversão de 95% de etanol.

Na reação a 550°C, essa porcentagem de conversão gerou como produtos o hidrogênio (~52%), monóxido de carbono (~27%) e metano (~20%), que foram praticamente constantes nos 100 min iniciais da reação, vindo a ter um leve aumento

de hidrogênio e diminuição do monóxido de carbono e metano, nos 20 min finais. Para a reação a 700°C, a produção de hidrogênio inicial foi de aproximadamente 82% e depois se manteve em torno de 63%. A produção de metano inicial foi de aproximadamente 17% e depois se manteve em torno de 13%. O monóxido de carbono só começou a ser produzido após 40 min de reação e se manteve em torno de 22%. Nesta temperatura também foi identificado a presença de acetaldeído com concentrações inferiores a 0,5%. Nas duas temperaturas houve a formação de água, com 4,0% a 550°C e 4,5% a 700°C, nos 120 min de reação.

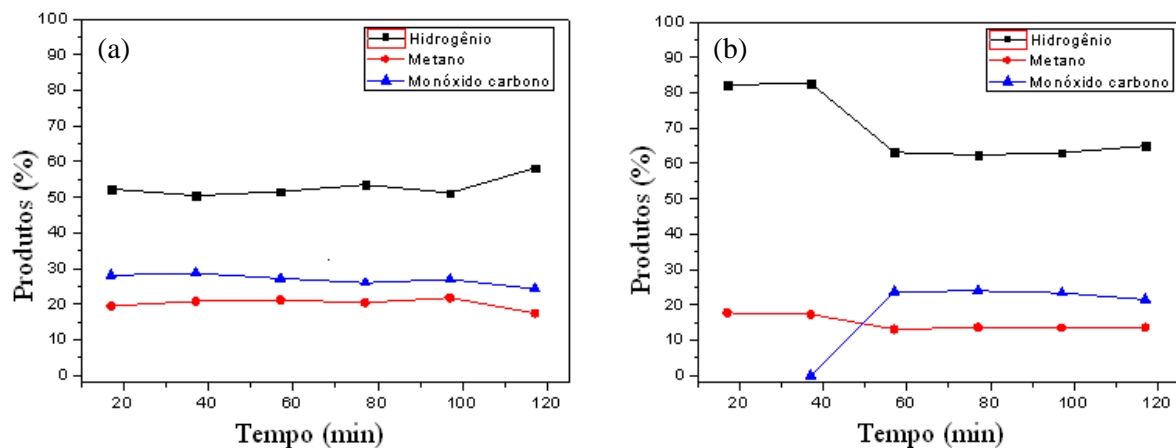


Figura 4: Produtos de decomposição do etanol em função do tempo, nas temperaturas de 550°C (a) e 700°C (b).

As reações, nas temperaturas estudadas (550 e 700°C), formaram como principais produtos o hidrogênio, metano e monóxido de carbono, sendo que a maior produção de hidrogênio foi na reação à temperatura de 700°C. Observou-se, ainda, a formação de carbono nanoestruturado (nanotubos e nanofibras de carbono), que são materiais com grande potencial para diversas aplicações em diferentes ramos tecnológicos^(13,14).

Assim, as principais reações envolvidas na reação de decomposição do etanol podem ser representadas conforme as Equações C e D.



A produção de carbono nanoestruturado durante 120 min de reação foi de 0,57 g/g_{cat} a 550°C, e de 1,41 g/g_{cat} a 700°C. Esta quantidade foi menor para a reação

realizada a 550°C, provavelmente devido a menor decomposição do etanol nesta temperatura.

A Fig. 5 mostra as curvas de TG/DSC do material carbonáceo produzido nas reações a 550 e 700°C. Observa-se que, na reação a 550°C, ocorreu uma perda de massa em torno de 36% e, para a reação realizada a 700°C, uma perda em torno de 54%. Os termogramas apresentados mostram que nenhum carbono amorfo foi produzido, devido à ausência do pico característico do mesmo em torno de 320°C⁽¹⁵⁾. Essa ausência supõe que o material formado é constituído somente por nanotubos e/ou nanofibras de carbono. Para a reação realizada a 550°C, a perda de massa ocorreu na faixa de temperatura de 385-610°C. Para a reação a 700°C, a perda de massa ocorreu na faixa de temperatura de 490-690°C, representando uma maior estabilidade do carbono formado a temperaturas mais elevadas.

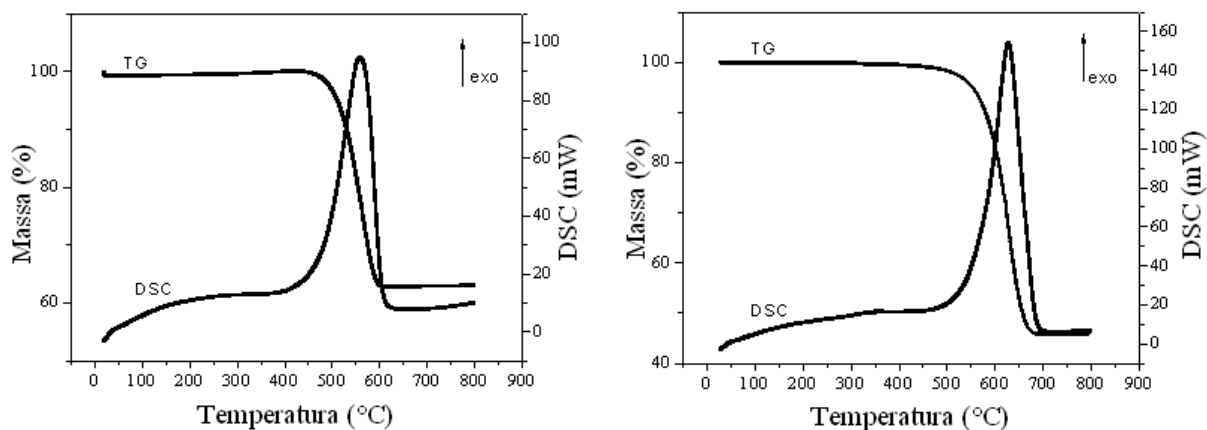


Figura 5: Curvas de TG/DSC do material carbonáceo produzido nas reações a 550°C (a) e 700°C (b), por 120 min.

A Fig.6 mostra imagens de MET dos materiais carbonáceos produzidos nas reações a 550°C e 700°C. Para a reação a 550°C (Fig.6 (a)), a imagem mostra que formou, principalmente, nanofibras de carbono, com diâmetro externo entre 15 e 110 nm. Para a reação a 700°C (Fig.6 (b)), pode-se observar a presença de filamentos ocos, indicando a presença de nanotubos de carbono, com diâmetro externo de 8-30 nm e diâmetro interno de 3-6,5 nm. Nanofibras e nanotubos de carbono também foram evidenciados por MEZALIRA *et al.*⁽¹¹⁾ nas reações de decomposição do etanol a 500°C e 700°C, respectivamente.

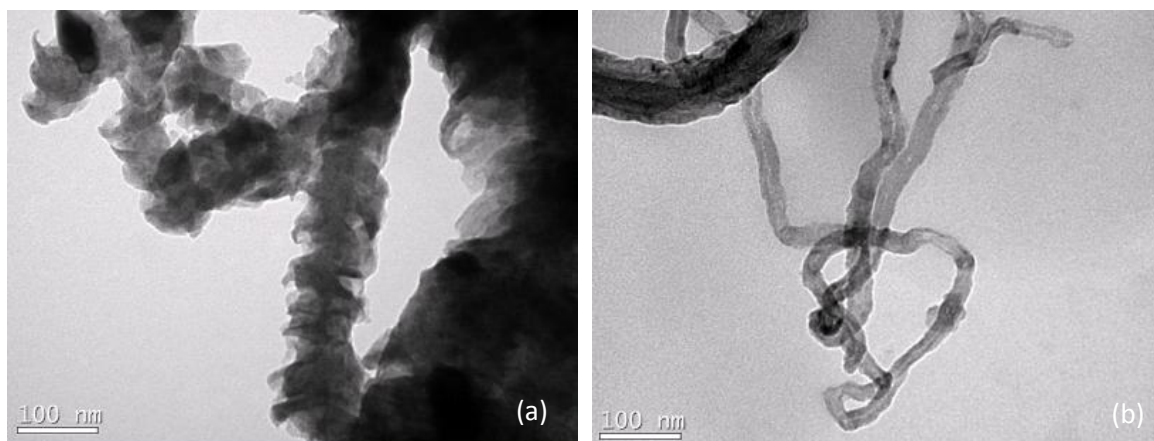


Figura 6: Imagens de MET do material carbonáceo formado após 120 min de reação a 550°C (a) e 700°C (b).

A espectrometria Raman foi utilizada para caracterizar os materiais carbonáceos formados após os testes catalíticos. A Fig.7 mostra os espectros obtidos a 550°C (a) e 700°C (b).

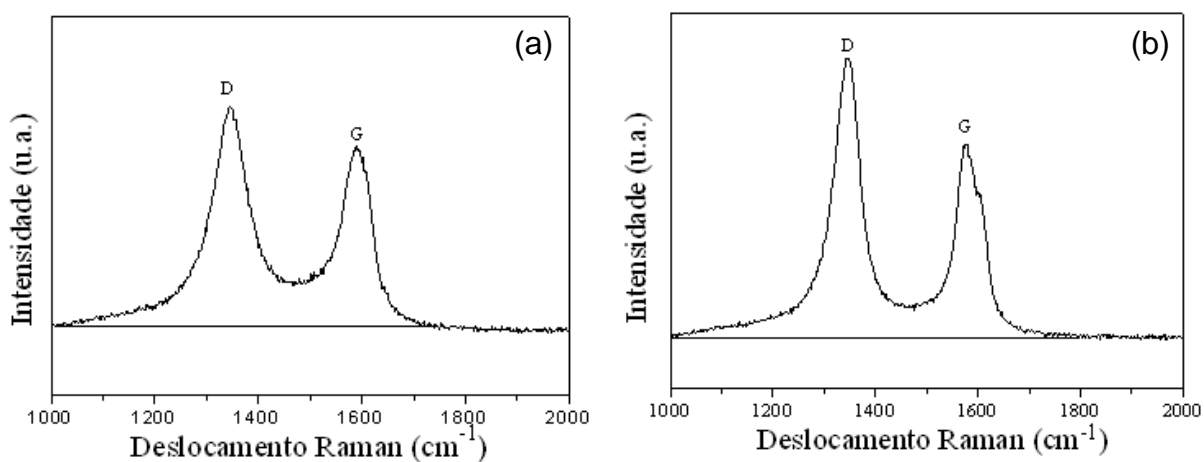


Figura 7: Espectros Raman dos materiais carbonáceos, após 120 min de reação, a 550°C (a) e 700°C (b).

Os espectros obtidos (Fig.7) apresentaram características semelhantes. Dois picos intensos são observados ($\sim 1345 \text{ cm}^{-1}$ e $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$), os quais são atribuídos às bandas de D e G, respectivamente. Segundo BELIN *et al.* ⁽¹⁵⁾, a banda D ($\sim 1340 \text{ cm}^{-1}$) fornece indícios do grau de defeitos na estrutura dos nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs - do inglês *Multi-Walled Carbon Nanotubes*), enquanto que a banda G (pico entre $1500\text{-}1600 \text{ cm}^{-1}$) fornece dados sobre a natureza gráfica da amostra (cristalinidade e arranjo dos átomos), indicando estruturas de carbono ordenado e/ou gráfico. A razão das intensidades das bandas D e G (I_D/I_G) permite obter informações

sobre o grau de grafitação do material. Quanto menor for essa razão maior o grau de grafitação do material, indicando formação de nanotubos de melhor qualidade⁽¹⁶⁾.

De acordo com a Fig.7, a banda D apresenta uma intensidade superior à banda G, independente da temperatura de reação utilizada na decomposição do etanol, revelando alto grau de desordem estrutural. As razões entre as intensidades das bandas D e G dos espectros Raman dos materiais carbonáceos produzidos nas reações a 550°C e 700°C são, respectivamente, 1,26 e 1,36. Para a amostra da reação a 550°C, verifica-se uma razão I_D/I_G menor do que em relação à amostra da reação a 700°C, o que sugere a obtenção de nanotubos de carbono e/ou nanofibras de carbono de melhor qualidade e, portanto, com menos defeitos. No espectro Raman da Fig.7(b), observa-se ainda um ombro em 1600-1610 cm^{-1} , típico de grafite desordenado^(11,17).

CONCLUSÕES

Os resultados experimentais indicam que as espumas vitrocerâmicas podem ser usadas como suportes catalíticos na reação de decomposição do etanol, usando Ni metálico como fase ativa. Para a reação realizada a 700°C, a produção de hidrogênio, no início da reação, foi de 82% e se manteve em torno de 63%, com conversão de 95% de etanol. Para a reação realizada a 550°C, a produção de hidrogênio foi em torno de 52%, vindo a ter um leve aumento nos 20 min finais (~58), com conversão de 91,5% do etanol. Nestas temperaturas houve também a produção de metano, monóxido de carbono e água. Para a reação a 700°C foi identificado ainda o acetaldeído, com concentrações inferiores a 0,5%. A caracterização de carbono formado após 2 h de reação mostrou que as fibras de carbono foram produzidas a 550°C, enquanto os nanotubos de carbono foram produzidos a 700°C.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPESC, o CNPQ (PRONEX T.O. Nº 17431/2011-9) e o LCME/UFSC

REFERÊNCIAS

(1) COLOMBO, P. Conventional and novel processing methods for cellular ceramics. Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A, v.364, p.109–124, 2006.

- (2) NOWAK, E.; COMBES, G.; STITT, E.H.; PACEK, A.W. A comparison of contact angle measurement techniques applied to highly porous catalyst supports. *Powder Technol.*, v.233, p.52-64, 2013.
- (3) BUJTAR, P.; SANDOR, G.; AVERY, C.; SIMONOVICS, J.; LUKATS, O. A standardized method with CBCT/DVT for porous implant follow-up. A two phase human study with hydroxyapatit (HA) and aluminium-oxide ceramic porous implants. *Br J Oral Maxillofac Surg*, v.50, n.1, p.60, 2012.
- (4) MORIWAKI, H.; KITAJIMA, S.; SHIRAI, K.; KIGUCHI, K.; YAMADA, O. Application of the powder of porous titanium carbide ceramics to a reusable adsorbent for environmental pollutants. *J. Hazard. Mater.*, v.185, n.23, p.725-731, 2011.
- (5) SCHEFFLER, M.; COLOMBO, P. *Cellular Ceramics: Structure, manufacturing, properties and applications*. 1ed. Wiley-VCH V. Weinheim, Germany, 2005, 644p.
- (6) SEPULVEDA, P.; BINNER, J.G.P. Processing of cellular ceramics by foaming and *in situ* polymerization of organic monomers. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v.9, p.2059-2066, 1999.
- (7) SIGMUND, W.M.; BELL N.S.; BERGSTROM, L. Novel powder-processing methods for advanced ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.83, n.7, p.1557-1574, 2000.
- (8) ABBAS, H.F.; WAN Daud, W.M.A. Hydrogen production by methane decomposition: A review. *Int. J. Hydrogen Energy*, v.35, p.1160-1190, 2010.
- (9) ADHIKARI, S.; FERNANDO, S.; HARYANTO, A. Production of hydrogen by steam reforming of glycerin over alumina-supported metal catalysts. *Catal. Today*, v.129, n.3-4, p.355-364, 2007.
- (10) FAJARDO, H.V.; LONGO, E.; MEZALIRA, D.Z.; NUERNBERG, G.B.; ALMERINDO, G.I.; COLLASOL, A.; PROBST, L.F.D.; GARCIA, T.S.; CARRENÕ, N.L.V. Influence of support on catalytic behavior of nickel catalysts in the steam reforming of ethanol for hydrogen production. *Environ Chem Lett*, v.8, p.79–85, 2010.
- (11) MEZALIRA, D.Z.; PROBST, L.D.; PRONIER, S.; BATONNEAU, Y.; BATIOU-DUPEYRAT, C. Decomposition of ethanol over Ni/Al₂O₃ catalysts to produce hydrogen and carbon nanostructured materials. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, v.340, p.15–23, 2011.
- (12) POZZOBOM, I.E.F.; SOUZA, M.; RODRIGUES-NETO, J.B.; RAUPP-PEREIRA, F.; TRICHÊS, E.S.; OLIVEIRA, A.P.N. Production of Li₂O-ZrO₂-SiO₂-Al₂O₃ (LZSA) glass-ceramic foams by aeration and polymerization of suspension. *Mater. Sci. Forum*, v. 775-776, p 529-533, 2014.

- (13) HERBST, M.H.; MACEDO, M I.F.; ROCCO, A.M. Tecnologia dos nanotubos de carbono: tendências e perspectivas de uma área multidisciplinar. Química Nova, v. 27, p. 986-992, 2004.
- (14) FERREIRA, H.S.; RANGEL, M.C. Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise. Química Nova, v. 32, n. 7, p. 1860-1870, 2009.
- (15) BELIN, T.; EPRON, F. Characterization methods of carbon nanotubes: a review. Mater. Sci. Eng., B, v.119, n.2, p.105-118, 2005.
- (16) TUINSTR, F.; KOENIG, J. L. Raman Spectrum of Graphite. J. Chem. Phys., v.53, n.3, p.1126-1130, 1970.
- (17) LOBO, A.O.; MARTIN, A.A.; ANTUNES, E.F.; TRAVA-AIROLDI, V.J.; CORAT, E. J. Caracterização de materiais carbonosos por espectroscopia Raman. Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, v.24, n.2, p.98-103, 2005.

PROCESSING OF LZSA GLASS-CERAMIC FOAMS AS CATALYTIC SUPPORTS IN THE DECOMPOSITION OF ETHANOL

ABSTRACT

LZSA ($\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) glass ceramic foams were processed by the gelcasting method to be used as catalyst supports in hydrogen production from the decomposition of ethanol. The active phase of the support (nickel, 20 wt%) was prepared by wet impregnation method using nickel nitrate hexahydrate. The reduction occurred in the proper catalyst bed at 700°C for 120 min, using hydrogen gas with flow rate of 25 mL/min. The catalytic tests were performed at 550°C and 700°C for 120 min with a flow of liquid ethanol of 0.08 mL/min and nitrogen gas of 33.5 mL/min. The materials were characterized by XRD, TG/DSC, SEM, TEM, Raman and gaseous products were identified by gas chromatography. The results showed that activated nickel glass ceramic foams can be used as catalyst supports in the production of hydrogen with 91,5% conversion of ethanol at 550°C and 95% at 700°C.

KEY-WORDS: Glass-ceramic foams, ethanol, hydrogen.