



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA



Controle de emissões atmosféricas na combustão de gás natural utilizando catalisadores nanoestruturados obtidos pela técnica *Electrospinning*

Autor: Raquel Pereira Reolon

Orientador: Prof. Dr. Nilson Romeu Marcílio

Porto Alegre, 2012

Sumário

1	Introdução	1
2	Objetivos	3
2.1	Objetivo Geral	3
2.2	Objetivos Específicos	3
3	Revisão Bibliográfica	4
3.1	Electrospinning	4
3.1.1	Parâmetros de processo	6
3.1.2	Electrospinning de Materiais cerâmicos	9
3.2	Materiais nanoestruturados	9
3.2.1	Estrutura de materiais nanoestruturados	10
3.2.2	Aplicações de materiais nanoestruturados	11
3.3	Combustão	12
3.3.1	Combustão Homogênea	12
3.3.2	Combustão Catalítica	12
3.4	Óxido de Cério	13
4	Procedimento Experimental	16
4.1	Materiais	17
4.2	Metodologia	17
4.2.1	Obtenção das fibras	17
4.2.2	Métodos de caracterização	20
5	Resultados e discussões	23
5.1	Obtenção das fibras via <i>Electrospinning</i>	23
5.1.1	Fibras de CeO ₂	24
5.2	Caracterização das fibras de CeO ₂	26
5.2.1	Área superficial específica	26
5.2.2	Cristalinidade	27
5.3	Atividade catalítica	28
5.3.1	Atividade catalítica das fibras de CeO ₂	28
6	Conclusões	31
7	Trabalhos futuros	32
8	Referências	33

Agradecimentos

Gostaria de agradecer a todos que contribuíram e me apoiaram na busca pela realização deste trabalho.

Agradeço primeiramente e em especial aos meus pais, Paulo Roberto Gastal Reolon e Márcia Goeth Pereira Reolon, por serem os guerreiros que são, por sempre acreditarem em mim, pelo apoio nas horas em que eu fraquejei, por se realizarem com as minhas conquistas como pessoa e agora como Engenheira Química. Sempre foram o alicerce do meu conhecimento e garra, o apoio de meus sonhos, e o meu porto seguro quando necessito de tréguas de ventos de zona não véliza.

Gostaria de agradecer a toda a minha família pelo apoio e por acreditarem em mim.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Nilson Romeu Marcílio pela orientação, paciência, auxílio, conhecimento e compreensão.

Ao Prof. Dr. Carlos Perez Bergmann pela orientação e pelo apoio. A Prof. Dr^a. Annelise Kopps Alves e Prof. Dr. Felipe Beirutte pelo apoio, compreensão e auxílio ao longo da realização deste trabalho.

A todos os colegas do LACER, Laboratório de Materiais Cerâmicos pelo companheirismo, carinho e amizade. Em especial gostaria de agradecer ao meu amigo Ramaugusto da Porciúncula Vieira pela amizade, apoio constante e incansável companheirismo e ao Doutorando Antônio Takimi pela amizade, conhecimento e apoio.

Agradeço ao meu noivo Bruno de Souza Lehmann pela compreensão, apoio e o carinho que me fortaleceu ainda mais para a realização deste trabalho.

A minha querida amiga e colega Eng^a Luciana Junges Stein pelo constante apoio e por acreditar em mim e em nossa amizade.

A PETROBRAS e ao CNPQ pelo reconhecimento deste trabalho e premiação do mesmo. Foi gratificante ser agraciada desta forma e ver que cada vez mais o Brasil está reconhecendo as pesquisas realizadas no País.

Vale a pena persistir e lutar, a vitória é a consagração de uma linda caminhada e a elevação de caráter.

Dedico este trabalho à minha família, em especial ao meu pai Paulo Roberto Gastal Reolon e a minha Mãe Márcia Goeth Pereira Reolon.

Resumo

Catalisadores na forma de fibras nanoestruturadas, utilizados na combustão catalítica do gás natural, foram sintetizados através da técnica *electrospinning* a partir de uma solução polimérica. A obtenção da solução precursora polimérica de óxido e aditivo foi baseada na hidrólise e condensação de sais, onde foi utilizado nitrato de cério em solução de Polivinilbutiral (15%), e em meio alcoólico. O catalisador obtido baseado em óxido de cério foi dopado com diferentes teores de cobre, a fim de estudar a influência dos metais de transição na combustão do metano. O presente trabalho tem intuito de avaliar as emissões de óxidos de nitrogênio (NO_x) durante a combustão de metano, em relação ao tipo de catalisador utilizado. As fibras após serem sintetizadas foram tratadas termicamente e o produto obtido na forma de um não-tecido foi caracterizado quanto a sua cristalinidade por difração de raios X, área superficial específica pelo método BET (Brunauer–Emmett–Teller), TGA/ATD (análise termogravimétrica), morfologia por MEV (microscopia eletrônica de varredura), comportamento térmico e atividade catalítica. A atividade catalítica das fibras de cério foi mensurada através da reação de combustão de metano e ar sintético, onde foram acompanhadas as variações das emissões dos gases de combustão NO_x, C_xH_y, CO e CO₂ através de um analisador de gases. As fibras mostraram-se fortemente reativas para a combustão do gás natural, o que é extremamente significativo uma vez que a combustão catalítica do metano é utilizada para a geração de energia térmica. Após o tratamento térmico, as mesmas sofreram significativa alteração na área superficial, provavelmente devido à intensidade de reações de combustão dos nitratos presentes e da geração de calor envolvido nessa reação. Observou-se de maneira geral que a presença de cobre na estrutura do óxido de cério contribui para a diminuição da quantidade de NO_x gerada durante a queima de metano em presença de ar sintético, e que o tipo de tratamento térmico, as fases cristalinas presentes e a área superficial afetam as propriedades físicas, químicas e catalíticas das fibras de óxido de cério.

Lista de Figuras

Figura 3.1 - Esquema representativo da última patente de Formhals (adaptado de [FORMHALS, 1944]).	4
Figura 3. 2. Montagem esquemática de um sistema de <i>electrospinning</i> .	4
Figura 3. 3. Alterações na forma dos jatos emitidos na ponta de uma agulha contendo um líquido frente a um potencial elétrico crescente .	5
Figura 3. 4. Forças que atuam em um cone líquido.	6
Figura 3. 5. Variáveis que influenciam nas características das fibras nanoestruturadas obtidas via <i>electrospinning</i> .	7
Figura 3. 6. Montagem do equipamento de <i>Electrospinning</i> e apontamento dos parâmetros que influenciam a produção das fibras.	8
Figura 3. 7. Definição das dimensões que caracterizam uma fibra nanoestruturada.	10
Figura 3.8. Representação esquemática de um material nanoestruturado, diferenciando os átomos do interior dos grãos (preto) dos átomos que estão nos contornos de grão (branco). (AIFANTIS <i>et al</i> ,1995)	10
Figura 3.9. Estrutura do CeO ₂ .	14
Figura 4.1. Etapas experimentais do trabalho. (A) Preparo da solução precursora; (B) Síntese das fibras nanoestruturadas via <i>Electrospinning</i> ; (C) Obtenção das fibras nanoestruturadas; (D) Retirada das fibras do coletor; (E) Secagem das fibras ao ar livre; (F) Tratamento térmico das fibras obtidas; (G) Caracterização das fibras; (H) Avaliação da atividade catalítica das fibras.	16
Figura 4. 2. Esquema de preparação da formulação da solução precursora para <i>Electrospinning</i> .	18
Figura 4. 3. Esquema da síntese das fibras nanoestruturadas via <i>Electrospinning</i> .	19
Figura 4. 4. Equipamento para <i>electrospinning</i> .	19
Figura 4. 5. Fibra nanoestruturada obtida via <i>electrospinning</i> .	20
Figura 4. 6. Montagem do equipamento de avaliação da atividade catalítica.	22
Figura 5. 1. Imagens por microscopia eletrônica das fibras, obtidas a partir de nitrato de cério, em função do teor de cobre, como sintetizadas.	23
Figura 5.2. Análise térmica gravimétrica das fibras, obtidas a partir de nitrato de cério, como sintetizadas.	24
Figura 5. 3. Imagens por microscopia eletrônica das fibras, obtidas a partir de nitrato de cério, em função do teor de cobre, após tratamento térmico.	25
Figura 5.4. Difratoograma de raios X típico das fibras, obtidas por <i>electrospinning</i> após tratamento térmico 650°C.	27
Figura 5.5. Análise da Combustão catalítica do metano tendo como catalisador fibras de CeO ₂ , obtidas a partir de nitrato de cério: (A) sem dopagem com Cu; (B) dopadas com 0,5% Cu; (C) dopadas com 1,0% Cu; (D) dopadas com 2,5% Cu.	29
Figura 5.6. Quantidade de oxigênio e metano consumidos, e gases gerados durante a combustão de metano em presença do catalisador CeO ₂ -0,5%Cu	29

Lista de Tabelas

Tabela 4. 1. Reagentes utilizados, fornecedores e suas funções.	17
Tabela 4. 2. Solução polimérica utilizadas no <i>electrospinning</i>	17
Tabela 4. 3. Formulações utilizadas no desenvolvimento dos experimentos.	17
Tabela 5.1. Diâmetro das fibras, obtidas a partir de nitrato de cério, como sintetizadas..	24
Tabela 5.2. ASE das fibras de CeO ₂ , obtidas a partir de nitrato de cério antes e depois da reação de combustão, em função do teor de Cu.	26
Tabela 5.3. Dados da combustão de metano tendo como catalisador fibras de CeO ₂ , obtidas a partir de nitrato de cério.	28

Lista de Abreviaturas e Siglas

CFC – Corpo de Face Centrada

PVB – Polivinilbutiral

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

ATG – Análise Termogravimétrica

ASE – Área Superficial Específica

1 Introdução

O metano, principal constituinte do gás natural, é o que apresenta o menor índice de produção de poluentes atmosféricos durante sua combustão. Propriedade esta, vinculada à sua elevada relação H/C, maior entre os hidrocarbonetos, a qual lhe proporciona uma produção mínima de CO₂, e aos baixos níveis de compostos sulfurosos e nitrogenados considerados como impurezas. No entanto, devido ao seu elevado potencial de aquecimento global, o metano é, depois do dióxido de carbono, o poluente atmosférico que mais contribui para o efeito estufa. (LUNSFORD, 1999)

As principais aplicações do metano são em plantas de geração de energia (centrais termoelétricas, caldeiras) e no transporte urbano; processos que proporcionam como consequência de uma combustão incompleta, uma emissão de outros poluentes, como CO e CH₄, além de CO₂ e monóxidos de nitrogênio. Uma minimização significativa nas emissões destes poluentes poderia ser obtida mediante o emprego da combustão catalítica do CH₄, processo no qual todo o metano é consumido e apenas água e dióxido de carbono são gerados como produtos da reação. (TRIMM, 1983)

A baixa temperatura de combustão do metano tem sido extensivamente estudada devido à sua possível aplicação em combustão catalítica para geração de energia e tratamento dos gases de escape (SHI *et al.*, 2007). Os catalisadores utilizados para oxidação total de metano são baseados principalmente em metais nobres, tais como Pd e Pt (XIAO *et al.*, 2005). Apesar dos mesmos apresentarem elevada atividade catalítica, o elevado custo de tais sistemas limita as suas aplicações industriais. Como uma outra classe de catalisadores utilizados na reação de combustão, vários óxidos de metais de transição têm sido investigados. Assim, tem sido dada atenção para metais básicos, mais baratos, como constituintes de catalisadores, tais como níquel, cobalto e cobre (PENGPANICH *et al.*, 2004). No presente trabalho, o cobre é investigado como substituto para Pd e Pt na redução de NO pelo CO. Apesar da oxidação de Cu pelo CO, a reação é complexa pelas mudanças no estado de oxidação quando as condições de reação são alteradas.

Cério e óxido de materiais que contenham cério têm atraído muita atenção como catalisadores de oxidação, por sua capacidade de armazenamento de oxigênio, e aspectos estruturais, como a propriedade de aumentar a dispersão dos metais e retardar mudança de fase do suporte estabilizando-o. A aplicação do cério está sendo alvo de estudos para a combustão do metano, pelas vantagens na questão ambiental. A combustão catalítica do CH₄ é importante para a geração de energia em caldeiras em plantas industriais. Sabe-se que o metano é o hidrocarboneto mais difícil de ser oxidado e a reação em fase homogênea ocorre normalmente a temperaturas superiores a 900°C. Existem várias aplicações emergentes ou processos que utilizam óxido de cério e que estão sendo investigados. Especificamente, CeO₂ tem usos potenciais para a remoção de fuligem de motores diesel, remoção de produtos orgânicos de águas residuais (oxidação catalítica úmida), como um aditivo para catalisadores e processos de combustão, e em reações redox (SHAN *et al.*, 2003).

A nanotecnologia encontra-se associada a diversas áreas de pesquisa e produção, motivada pelas suas aplicações, sendo que a comunidade científica tem revelado especial interesse sobre os processos de sintetização de materiais em nano escalas.

Um dos métodos mais versáteis para a produção de estruturas nanofibras denomina-se *electrospinning*, que é uma tecnologia que utiliza campos elétricos de alta tensão (5-50kV) e baixa corrente (0,5 - 1μA) para a fabricação de fibras de não-tecido.

Neste processo um jato de material fluido é acelerado e estirado através de um campo elétrico produzindo fibras de diâmetros reduzidos. Dadas as suas características, permite produzir longas fibras de polímeros com diâmetros reduzidos. Devido à sua elevada relação superfície/volume e o seu notável desempenho mecânico, estas fibras demonstram grande potencial para aplicações tais como a filtração, a regeneração de tecidos humanos, a fabricação de sensores, ou vestuário de proteção.

O diâmetro das fibras produzidas por *electrospinning* sofre influência tanto pelas condições de processo quanto aos parâmetros ligados às propriedades dos materiais. O fluxo e a voltagem aplicada alteram de forma significativa o diâmetro das fibras, pois modificam o formato inicial do jato. Além disso, essas condições têm forte ligação com a viscosidade e a concentração da solução polimérica uma vez que quanto maior a viscosidade, maior a voltagem a ser aplicada para vencer a tensão superficial do fluido. As condições ambientais também afetam o processo, pois o mesmo necessita que o solvente evapore antes de atingir o coletor metálico, a fim de evitar formação de gotas e depósitos de solução polimérica.

Contudo, a transmissão desta tecnologia para a indústria de produção em escala, carece da superação de algumas limitações. Os três maiores obstáculos a transpor enumeram-se: (i) baixa taxa de deposição das fibras, (ii) dificuldade da produção das fibras com diâmetros controlados e consistentes, e (iii) produção não isenta de defeitos inerentes ao controle desajustado dos parâmetros do processo. Em função destes pontos, é imperativo a investigação deste método para a correta identificação dos problemas que permitam determinar a direção ideal na busca de soluções.

Perante as vantagens e limitações enunciadas, a necessidade de desenvolver um protótipo capaz de superar as carências de processamento é cada vez mais exigido.

As fibras nanoestruturadas produzidas através deste método possuem elevada área de superfície e tamanhos de poros pequenos, que são benéficos em uma variedade de aplicações, especialmente como catalisadores. O objetivo do presente trabalho é estudar a produção de um tipo de $\text{CeO}_2\text{-CuO}$ catalisador produzido pela técnica *electrospinning*. Nitrato de cério (III) hexahidratado foi utilizado como precursor inorgânico para produzir fibras nanoestruturadas de CeO_2 . O acetato de cobre (II) monohidratado foi adicionado em diferentes concentrações para ambos os tipos de precursores. As características estruturais dos catalisadores contendo diferentes concentrações de Cu foram estudados, bem como a sua seletividade catalítica, atividade e estabilidade na conversão direta de metano para o gás de síntese em um reator de leito fixo. Além disso, técnicas de BET, TGA, MEV e DRX foram utilizadas para caracterizar os catalisadores preparados.

2 Objetivos

2.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo geral estudar a obtenção de fibras de óxido de cério, obtidas a partir de nitrato de cério, dopadas com cobre pelo processamento via *electrospinning*, sua posterior caracterização microestrutural e avaliação da atividade catalítica em reações de combustão de metano. Para tanto, devem ser atingidos os seguintes objetivos específicos.

2.2 Objetivos Específicos

Para o êxito desta investigação, devem ser atingidos os seguintes objetivos específicos:

- Avaliar os parâmetros relevantes referentes à produção das fibras via *electrospinning* e a sua influência nas características das fibras formadas;
- Caracterizar as fibras obtidas com respeito à morfologia quanto as suas características funcionais;
- Avaliar a atividade catalítica das fibras produzidas quando aplicadas para a combustão do metano em meio controlado.

3 Revisão Bibliográfica

3.1 Electrospinning

FORMHALS (1934) revolucionou a produção contínua de fibras a partir da aplicação de forças eletrostáticas, com a patente intitulada “*Process and apparatus for preparing artificial threads*”. É considerado o grande mentor do método “*electrospinning*”, dadas as inúmeras patentes concebidas. FORMHALS (1944) patenteou um novo processo no qual a solução de polímero se depositava diretamente sobre uma base móvel, a partir de um conjunto de agulhas contendo a mesma solução. Um diagrama exemplificativo da sua montagem pode ser observado na Figura 3.1.

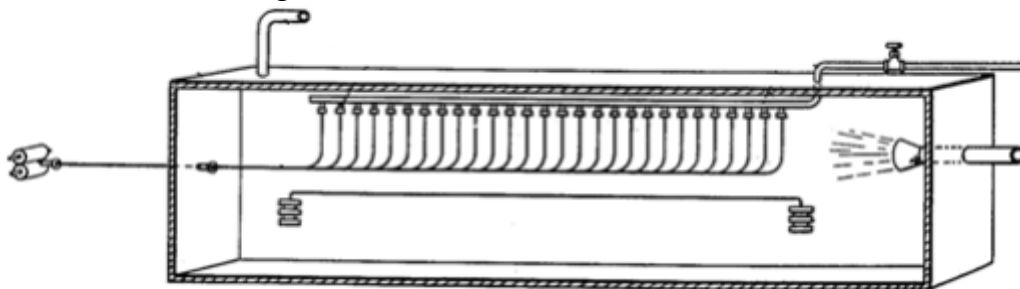


Figura 3.1 - Esquema representativo da última patente de Formhals (adaptado de FORMHALS, 1944).

TAYLOR (1964) concebeu o modelo matemático relativo ao comportamento de uma gota de fluido em resposta a um campo elétrico. A deformação da gota numa geometria cônica ficou conhecida como o Cone de Taylor. Taylor reportou ainda a formação de um jato emitido a partir da zona mais fina desse cone, motivo pelo qual o *electrospinning* é usado para produzir fibras com diâmetros significativamente mais reduzidos que o diâmetro da agulha ou capilar.

O processo básico de *electrospinning* consiste em um tubo capilar, para segurar a solução polimérica, dois eletrodos e uma fonte de alta voltagem na escala de kV, conforme Figura 3. 2.

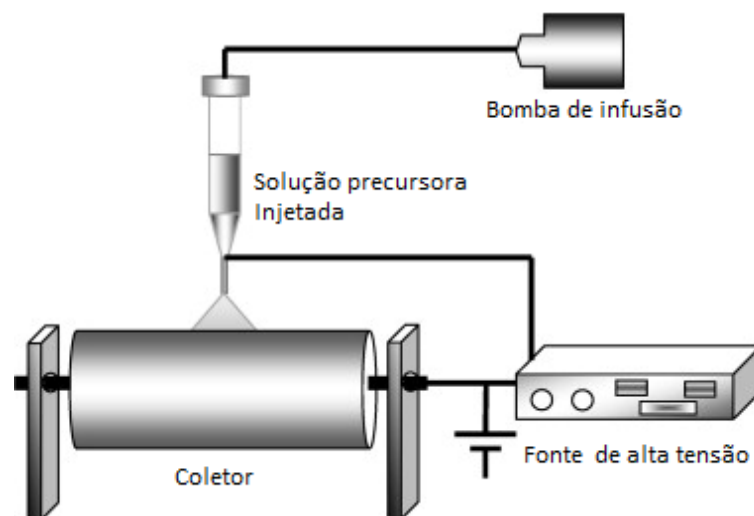


Figura 3. 2. Montagem esquemática de um sistema de *electrospinning*.

Na técnica de *Electrospinning* um campo elétrico é aplicado a fim de gerar uma diferença de potencial entre a ponta do capilar e o coletor. Assim um eletrodo é conectado ao tubo capilar e outro conectado no coletor. O campo elétrico aplicado induz a uma carga na superfície do fluido carregado em uma agulha hipodérmica conectada numa bomba de infusão e, ao mesmo tempo, uma força age em direção oposta à tensão superficial (DOSHI, 1995). À medida que a intensidade do campo elétrico é aumentada a gota sofre um estiramento, adquirindo formato cônico conhecido como cone de Taylor (TAYLOR, 1969). Quando o potencial aplicado atinge um valor crítico necessário para superar a tensão superficial do líquido, um jato carregado de fluido é ejetado da ponta do cone de Taylor. A solução de polímero ejetada ricocheteia (RUTHEDGE e FRIDRIKH, 2007), evaporando o solvente, deixando apenas a fibra polimérica carregada, a qual se fixa aleatoriamente num coletor metálico.

A produção de fibras pelo processo de *electrospinning* é influenciada por forças eletrostáticas e pelo comportamento viscoelástico do polímero. Parâmetros de processamento, como a taxa de alimentação da solução, voltagem aplicada, distância entre o bico e o coletor, condições ambiente, além das propriedades dos materiais, como concentração da solução, viscosidade, tensão superficial, condutividade, e pressão de vapor do solvente influenciam na estrutura e propriedades das fibras.

O tipo de jato que o processo apresenta durante a produção das fibras foi observado por CLOUPEAU e PRUNET-FOCH (1994) bem como por GRACE e MARIJNISSEM (1994). Estes autores observaram diferentes formas de gotas produzidas com o aumento da voltagem líquida: o modo microgotejamento (gotículas milimétricas produzidas pelo capilar), o modo cone, e o modo multijato (micro gotículas produzidas pelo jato) e o modo jato ramificado (onde ambos os modos aparecem alternados). De acordo com a Figura 3.3, nota-se que as variações na forma de gotejamento ocorrem por dois fatores principais: a atração do líquido ao coletor aterrado como resposta à ação do campo elétrico externo e a redução da tensão superficial devido à acumulação de cargas na superfície da gota pendente (CLOUPEAU e PRUNET-FOCH, 1994).

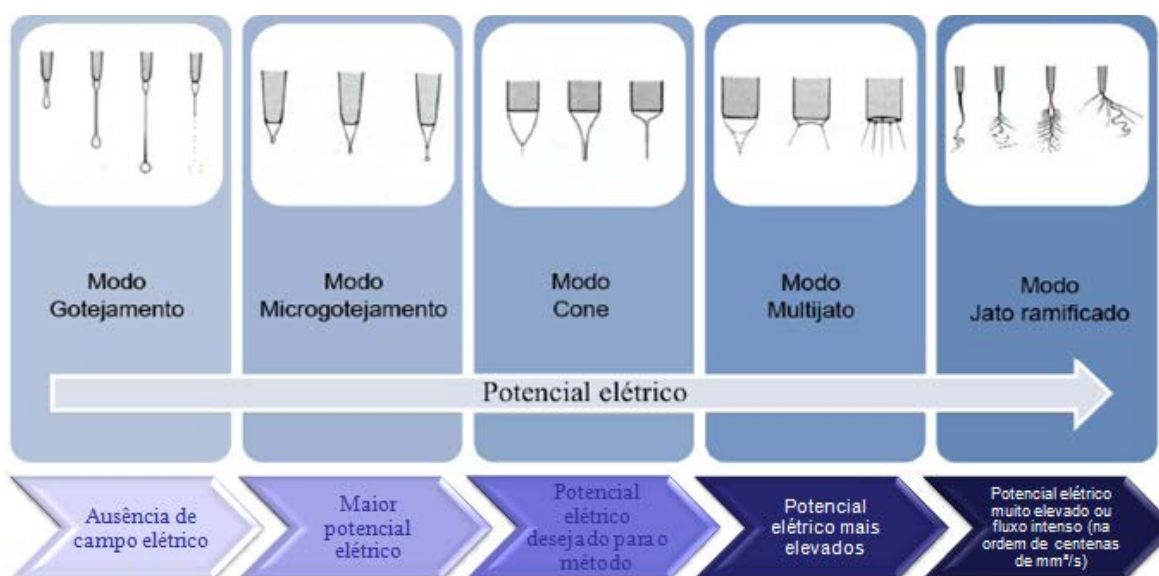


Figura 3. 3. Alterações na forma dos jatos emitidos na ponta de uma agulha contendo um líquido frente a um potencial elétrico crescente.

Quando a força elétrica é nula ou fraca, forma-se uma gota pendente da solução polimérica na ponta do tubo capilar que é deformada adquirindo o formato cônico (cone de Taylor) (HE *et al.*, 2005). A estabilidade do cone depende do potencial aplicado, ou seja, se o potencial aplicado for menor que o potencial necessário, o formato de cone é observado, caso contrário o cone torna-se instável e mais jatos emergem da superfície do líquido (CLOUPEAU e PRUNET-FOCH, 1994). O modo jato ramificado ocorre em potenciais ainda maiores deixando-o sem espessura uniforme de modo que os demais jatos sejam emitidos em várias direções (AZAD *et al.*, 2005). Além da formação da instabilidade, durante o seu trajeto o fluido é submetido a cargas de repulsão radiais que ocasionam sua divisão em pequenos filamentos, processo chamado de espalhamento (*splaying*) (AZAD, 2006). Enquanto a solução precursora é forçada para fora do capilar, por gravidade ou força externa, há forças atuando imediatamente no líquido, tais como gravidade, tensão superficial e tensões elétricas. Estas forças competem umas as outras para formar o cone de Taylor.

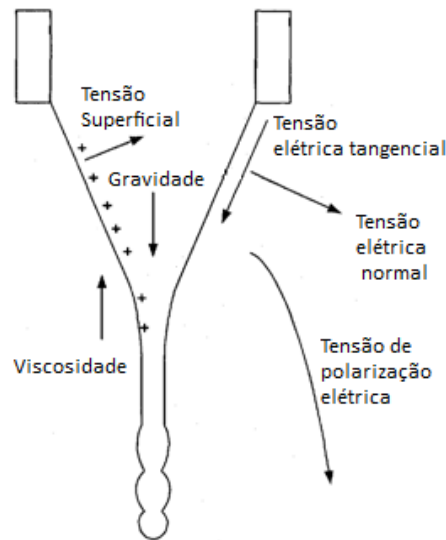


Figura 3. 4. Forças que atuam em um cone líquido.

3.1.1 Parâmetros de processo

A produção de fibras pela técnica de *electrospinning* tem influência de diversos parâmetros, tanto os ligados ao processo como distância do coletor e tensão aplicada na produção das fibras, como os ligados as propriedades do material citando assim volatilidade do material e concentração da solução. O ambiente onde o equipamento está alocado também interfere na produção de fibras por conta da temperatura e da umidade do local. Outros parâmetros de processo que influenciam a produção das fibras via *electrospinning* são variáveis de injeção e tipos de coletores como demonstrados na Figura 3.5.

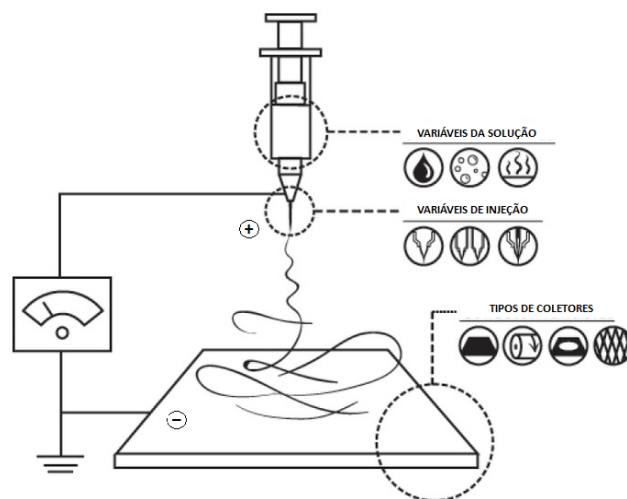


Figura 3. 5. Variáveis que influenciam nas características das fibras nanoestruturadas obtidas via *electrospinning*.

MEGELSKI *et al.* (2002) observaram que o diâmetro e o poro das fibras sofriam um incremento de acordo com o aumento da taxa do fluxo da solução polimérica. A alteração na voltagem aplicada aumenta ou diminui o fluxo mássico de polímero que sai através da agulha vazada. DEITZEL *et al.*, 2001A relataram que a alteração da corrente aplicada afeta o modo de instabilidade do fluxo mássico. Eles demonstraram experimentalmente que um aumento na voltagem da corrente aplicada causa uma alteração na forma do ponto inicial do jato, e conseqüentemente na estrutura e morfologia das fibras. A estrutura e morfologia das fibras produzidas pelo processo de *electrospinning* são facilmente afetadas pela distância entre o coletor e o bocal da agulha devido as suas dependências com o tempo de deposição, taxa de evaporação, e os intervalos de instabilidades. Além da influência da distância. BUCHKO *et al.* (1999) mostraram que soluções aquosas de polímero necessitam uma maior distância para secar a fibra do que os sistemas que utilizam solventes orgânicos altamente voláteis.

As condições ambientes para a produção das fibras, como o ar ambiente, sua umidade relativa, condições de vácuo, gás circundante, etc., influenciam a morfologia e a estrutura das fibras. BAUMGARTEN (1971) observou que fibras produzidas num ambiente com umidade relativa do ar maior que 60% não secam devidamente e ficam emaranhadas na superfície do coletor.

3.1.1.1 Concentração da solução

A concentração da solução define as condições para a formação de fibras pelo *electrospinning* devido às variações da viscosidade e tensão superficial. Soluções com baixa concentração formam gotículas devido à influência da tensão superficial, enquanto que em altas concentrações a fibra é impedida de ser formada devido à alta viscosidade (DEITZEL *et al.*, 2001B). Aumentando a concentração da solução de poliestireno, o diâmetro da fibra aumentou e o tamanho do poro reduz numa distribuição muito estreita. Segundo os autores, a morfologia ondulante nas fibras foi atribuída ao atraso da secagem e ao comportamento de relaxamento de tensões das fibras em baixas concentrações. (DEITZEL *et al.*, 2001B)

3.1.1.2 Condutividade da solução

Polímeros são na sua maioria condutivos, com poucas exceções de materiais dielétricos, e os íons carregados na solução polimérica têm alta influência na formação do jato. Os íons aumentam a capacidade de transporte das cargas do jato, sujeitando-o deste modo a altas tensões com a aplicação do campo elétrico. ZONG *et al.*, 2002 demonstraram o efeito dos íons na morfologia e no diâmetro das fibras pela adição de sais iônicos.

3.1.1.3 Volatilidade do solvente

O *electrospinning* envolve rápida evaporação do solvente e separação de fases devido ao jateamento da solução e a pressão de vapor do solvente determina criticamente a taxa de evaporação e o tempo de secagem. A volatilidade do solvente desempenha o papel principal na formação das nanoestruturas por influenciar o processo de separação de fases. BOGNITZKI *et al.* (2001) descobriram que usando solventes altamente voláteis, como diclorometano, produz-se fibras com tamanho de poros de 100 nm de largura e 250 nm de comprimento ao longo do eixo da fibra. A figura 3.6 demonstra a montagem de equipamento de *electrospinning* e parâmetros que influenciam a produção das fibras.

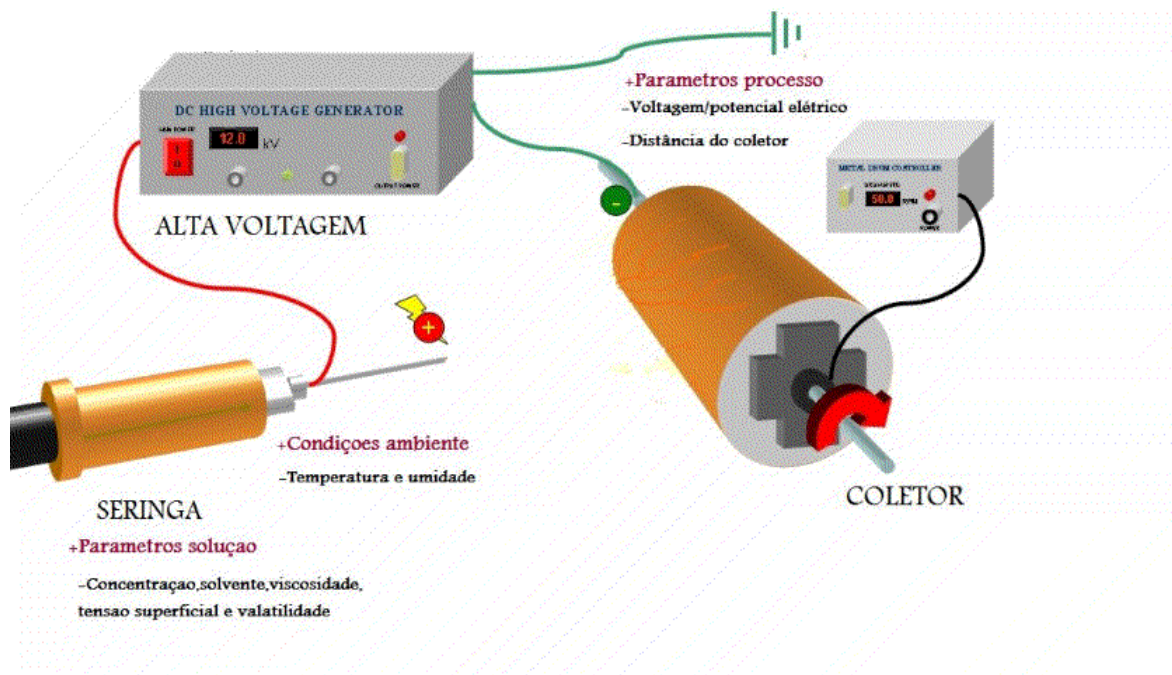


Figura 3. 6. Montagem do equipamento de *Electrospinning* e apontamento dos parâmetros que influenciam a produção das fibras.

3.1.2 *Electrospinning de Materiais cerâmicos*

Atualmente, há um grande interesse envolvendo nanofibras de óxidos metálicos. Uma vasta variedade de nanofibras de cerâmicos tem sido produzida, tais como CuO (WU et al., 2006). Esses materiais apresentam grande potencial de aplicação em áreas como catalisadores, células fotoelétricas, sensores e fotoquímica.

A produção de fibras de óxidos de cerâmicos envolve em seu processo de fabricação uma etapa de calcinação, para a eliminação do polímero. Os diâmetros das fibras obtidas depois de calcinadas aparentam em média, ser menores que os das fibras recém produzidas. Entretanto, as proporções são reduzidas significativamente. A redução da flexibilidade das fibras pode ser resultado da alta fração cristalina e/ou pela sinterização/reticulação entre as fibras durante o processo de calcificação.

3.2 Materiais nanoestruturados

Os materiais nanoestruturados são a única classe de materiais que possuem tamanhos de grãos menores, de duas a três ordens de magnitude, do que os metais e cerâmicas tradicionais. Esses materiais têm sido estudados, em detalhe, somente recentemente, desde o final dos anos 80, quando técnicas foram desenvolvidas para sintetizar pós ultra-finos (AIFANTIS *et al.*, 1995).

Os materiais convencionais possuem grãos de tamanho variável, desde centenas de micrômetros até centímetros. Nanomateriais, às vezes chamados de pós nanométricos, quando não são comprimidos, possuem grãos na ordem de 1 a 100 nm, sendo identificados conforme suas dimensões (WILSON et al., 2002).

Os materiais nanoestruturados são modulados em escalas de comprimento de zero até três dimensões, podendo ser montados com dimensionalidade zero (agrupamentos de átomos ou filamentos); unidimensional (multicamadas); bidimensional (revestimentos ou camadas ultra-finas); ou tridimensional (fases nanométricas). Todos os materiais nanoestruturados compartilham das seguintes características comuns: possuem domínios atômicos (grãos, camadas ou fases) espacialmente confinados e menores do que 100 nm em pelo menos uma dimensão.

Os materiais nanoestruturados podem ainda ser divididos em três categorias:

a) A primeira compreende materiais com dimensões reduzidas e/ou dimensionalmente na forma de nanopartículas, fios, ou filmes finos.

b) A segunda categoria compreende materiais em que a estrutura é limitada por uma região superficial fina (nanométrica) do volume do material.

c) A terceira categoria consiste de sólidos volumétricos com estrutura na escala de nanômetros. Algumas ligas metálicas destacam-se como exemplos deste tipo de material.

A ciência dos materiais nanoestruturados está ainda pouco explorada, pois muitos aspectos da estrutura do material e as relações estrutura/propriedade ainda não são conhecidos, assim como é baixo o nível de conhecimento sobre os mecanismos básicos relacionados com a síntese e produção de nanopartículas.

A figura 3.7 demonstra a definição das dimensões que caracterizam uma fibra nanoestruturada.

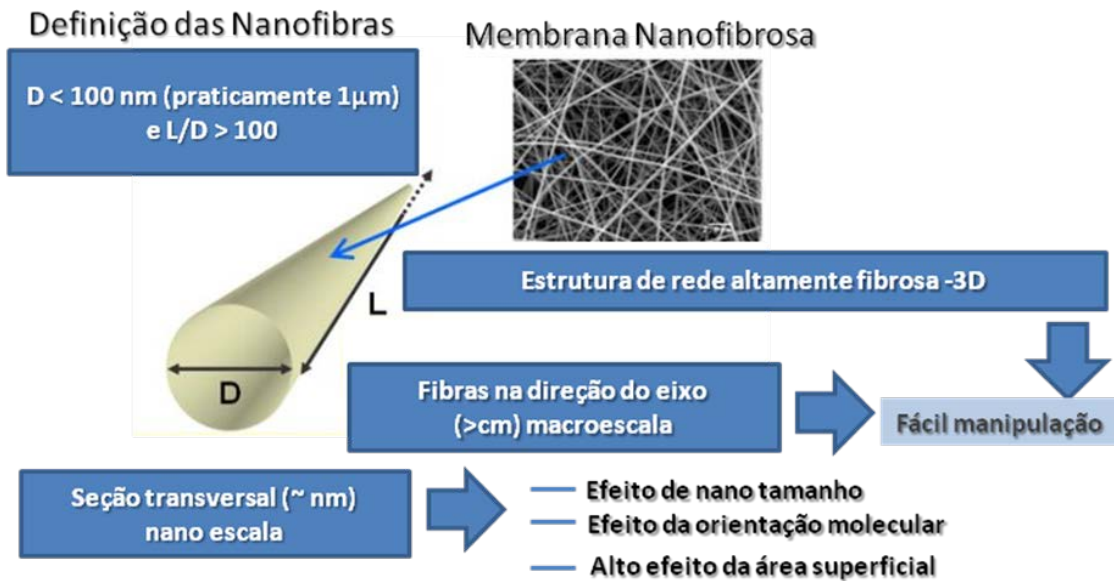


Figura 3. 7. Definição das dimensões que caracterizam uma fibra nanoestruturada.

3.2.1 Estrutura de materiais nanoestruturados

Os materiais nanoestruturados, por apresentarem reduzido tamanho de grão, possuem uma grande fração de seus átomos localizados nos contornos de grão. Em materiais nanoestruturados típicos, a maioria dos átomos está localizada na superfície das partículas, enquanto que nos materiais convencionais esses se localizam no interior dos grãos.

A Figura 3.8. mostra um modelo físico de um material nanoestruturado, diferenciando os átomos do interior dos grãos (preto) dos átomos nos contornos de grão (branco). As mesmas duas espécies estão presentes em materiais convencionais, mas somente quando o tamanho de grão se aproxima de 100 nm é que a fração de átomos no contorno se torna apreciável. Nesta dimensão, dependendo da espessura assumida da região do contorno de grão, pode-se estimar matematicamente que a fração existente de átomos no contorno de grão é similar àquela existente no interior dos grãos. Na verdade, os contornos de grãos são mais abertos e desordenados, podendo ser constituídos de duas "fases". (AIFANTIS *et al.*, 1995)



Figura 3.8. Representação esquemática de um material nanoestruturado, diferenciando os átomos do interior dos grãos (preto) dos átomos que estão nos contornos de grão (branco). (AIFANTIS *et al.*, 1995)

Alguns materiais nanoestruturados são excepcionalmente resistentes, duros e dúcteis a altas temperaturas. Entretanto, são muito ativos quimicamente, porque o número de átomos na superfície é muito grande quando comparado com os átomos localizados no interior do material. Para reter as propriedades desejadas dos materiais nanoestruturados, às vezes devem ser usados estabilizantes, para impedir a ocorrência de reações indesejáveis (WILSON et al., 2002).

3.2.2 Aplicações de materiais nanoestruturados

Muitas aplicações para os materiais nanoestruturados estão em desenvolvimento, citam-se (ROCO et al., 1999):

Indústrias automotiva e aeronáutica: materiais reforçados com nanopartículas com melhor relação peso-resistência mecânica; pneus reforçados com nanopartículas que melhoram a resistência ao desgaste e sua reciclabilidade; pintura externa que não necessita de lavagem; controle eletrônico; revestimentos auto-reparadores e tecidos com propriedades otimizadas.

Eletrônica e comunicações: visores de painéis eletrônicos; novos dispositivos e processos relacionados à comunicação e as tecnologias de informação como a tecnologia *wireless*, aumento na capacidade de armazenagem e nas velocidades de processamento comparado aos circuitos eletrônicos presentes.

Química: catalisadores com maior eficiência na queima de combustíveis (abaixamento da emissão de poluentes), brocas para perfuração e ferramentas de corte ultraduras e tenazes; fluidos magnéticos para selo a vácuo e lubrificantes.

Farmacêutica, medicina, e ciência da vida: novas drogas nanoestruturadas; genes; medicamentos específicos; substituição de tecidos e fluídos em órgãos específicos do corpo humano; aumento da biocompatibilidade de próteses; sensores e regeneração óssea.

Processos de fabricação: engenharia de precisão baseada nas novas gerações de microscópios e técnicas de medição; novos processos e ferramentas para manipulação de material a nível atômico; pós nanométricos para sinterização de componentes com propriedades especiais que podem incluir sensores de detecção de falhas incipientes e atuadores para reparo de problemas; polimento mecânico-químico com nanopartículas, biomateriais e bioestruturas; fabricação de metais, cerâmicas e polímeros no formato desejado, sem etapa posterior de usinagem, e revestimentos nanométricos para ferramenta de corte, entre outros.

Energia: novos tipos de baterias; fotossíntese artificial para obtenção de energia limpa; células solares; armazenagem de hidrogênio para uso como combustível limpo e reserva de energias para materiais mais leves e circuitos menores.

Aeroespacial: diminuição do peso de aeronaves; geração e gerenciamento da energia de forma econômica e sistemas robóticos capazes e ultra-pequenos.

Meio ambiente: nanomembranas seletivas que podem filtrar contaminantes para remoção de poluentes provindos de efluentes industriais.

Segurança: detectores de agentes químicos e biológicos; revestimentos rígidos; camuflagem de materiais; têxteis leves e sistemas miniaturizados para uso investigativo.

3.3 Combustão

A combustão de hidrocarbonetos é amplamente usada como forma de produção de energia tanto em plantas de geração térmica quanto elétrica. Essa combustão ocorre, convencionalmente, em queimadores produzindo chamas as quais são difíceis de controlar e podem chegar a 1800°C dependendo do tipo de combustível utilizado (ZWUINCKELS *et al.*, 1993).

3.3.1 Combustão Homogênea

As principais diferenças entre combustão homogênea e a combustão catalítica podem ser resumidas em:

- a) Combustão convencional ocorre na presença de uma chama, enquanto a combustão catalítica não apresenta chama.
- b) Combustão catalítica geralmente procede a temperaturas mais baixas que a combustão convencional.
- c) Combustão catalítica apresenta baixa emissão de óxidos de nitrogênio.
- d) Combustão convencional pode existir somente dentro de uma taxa combustível/ar bem definida, sabendo os limites de inflamabilidade. Combustão catalítica não é tão restritiva.

Partindo dos pontos citados acima, quando um combustível queima usando a combustão convencional a chama é geralmente visível. O que ocorre nessa chama em altas temperaturas é a propagação dos radicais que são limitados somente pela transferência de massa. Sobre o catalisador acontece o mesmo, porém o radical fica preso na superfície do catalisador. Assim a combustão catalítica pode ser estritamente limitada na superfície do sólido, e a reação pode ocorrer em temperaturas muito menores devido à facilidade de formação de tais radicais: reação é limitada pela cinética guiada somente pelo comportamento da lei de Arrhenius do processo. Nesse sentido, podem ocorrer em temperaturas muito baixas desde que o catalisador seja suficientemente ativo em contraste com o processo homogêneo que depende da chama e altas temperaturas. Com o catalisador somente um dos reagentes deve ser ativado e isso ocorre preferencialmente com o oxigênio. Assim, na combustão catalítica o oxigênio molecular é dissociado, geralmente, em átomos que são tanto forte oxidantes como forte eletrófilos (HICKS *et al.*, 1990). Sólidos capazes de fazerem isso pertencem a duas classes: i) metais nobres que possuem a habilidade única de dissociar O₂ e ligações C-H em átomos mesmo em temperaturas ambiente (PRASAD *et al.*, 1984); ii) óxidos de metais de transição que são capazes de desprender átomos de oxigênio em algumas temperaturas altas deixando sub-óxidos e/ou vacâncias de oxigênio. Quanto mais covalente o óxido, mais forte é a ligação e menor a probabilidade de ocorrer o processo devido à característica do isolamento do óxido (MASEL, 1996).

3.3.2 Combustão Catalítica

A energia gerada durante a combustão do gás natural, bem como de outros hidrocarbonetos gasosos, é e continuará sendo por um bom tempo uma fonte econômica de produção de energia térmica e/ou elétrica para plantas industriais. Entretanto, a combustão convencional ocorre em temperaturas elevadas com alta geração de NOx.

Assim, mais e mais esforços têm sido feitos para desenvolver métodos que permitem baixar a temperatura de queima do gás natural.

Uma maneira eficiente é o emprego de materiais catalíticos em misturas com baixo teor de combustível. De fato, com a adição de catalisadores, por exemplo, durante a combustão catalítica, uma ampla faixa de temperaturas operacionais pode ser atingida. Estas temperaturas podem ser manipuladas pela potência do reator, mas dependem principalmente da taxa combustível/ar e do modo operacional. Características físicas e a atividade do catalisador utilizado pelo sistema também podem influenciar a temperatura de operação.

Recentemente tem crescido o interesse na tecnologia de combustão a baixa temperatura do metano (CH_4), a qual tem sido largamente utilizada para a geração de energia e tratamentos de gás de exaustão. O metano é o hidrocarboneto mais difícil de ser oxidado e a reação em fase homogênea ocorre a temperaturas superiores a 900°C . Para a indústria, o CH_4 é uma fonte de hidrogênio (tecnologia de células combustíveis) e um importante precursor do gás de síntese o qual pode ser usado para a produção de hidrocarbonetos (via síntese de Fischer-Tropsch). Para o ambiente, o CH_4 é um poluente.

Os catalisadores de metal nobre suportados são muito ativos para a reação de oxidação total do metano, em especial Pt e Pd. Entretanto, além do alto custo desses metais nobres, eles não são adequados para combustão do metano a baixas-temperaturas, por que requerem temperaturas razoáveis para atingir 100% da conversão do metano (TRIMM, 1980).

No empenho de buscar alternativas economicamente viáveis para os metais nobres, estudos sobre a atividade catalítica de metais de transição e seus óxidos têm sido relatados extensivamente. O interesse não só pelo catalisador, mas também pela técnica de preparo do mesmo está visando novos materiais com nanopartículas, os quais têm propriedades típicas da alta área superficial e alta energia de ativação, para utilizá-los como catalisadores ou suporte de catalisadores.

3.4 Óxido de Cério

Óxidos de terras-raras têm sido amplamente estudados como promotores estruturais e eletrônicos para melhorar a atividade, seletividade e estabilidade térmica dos catalisadores. Dentre os óxidos de elementos de terras-raras mais empregados na indústria de catalisadores, o CeO_2 certamente é o mais importante (TROVARELLI *et al.*, 1999). Seu uso em catálise tem atraído considerável atenção nos últimos anos, especialmente pela vasta gama de aplicações, tais como tratamento de emissões, onde o cério tem apresentando grande potencial.

A célula unitária do cério é mostrada na Figura 3.9. Na estrutura cúbica de face centrada (CFC) do cério, os íons Ce^{4+} formam um empacotamento cúbico fechado e todos os sítios tetraédricos são ocupados pelos íons óxido enquanto os sítios octaédricos permanecem vazios (RAO e MISHRA, 1994).

Uma propriedade interessante do CeO_2 é a sua habilidade de liberação e absorção de oxigênio durante as condições alternadas do processo redox. Durante o período de baixa concentração de combustível, o cério estoca o excesso de oxigênio e, o libera em condições de altas concentrações para a oxidação de CO e hidrocarbonetos. Isso acontece devido a sua capacidade de troca entre os estados de oxidação Ce^{4+} e Ce^{3+} dependendo

da pressão parcial de oxigênio na exaustão da composição do gás. Abaixo seguem as reações (Equação 3.1 a 3.5) que ocorrem durante o processo de absorção/liberação de oxigênio:

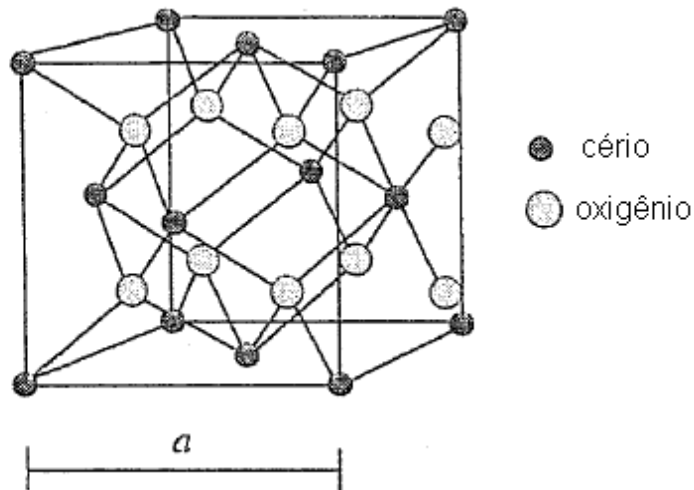
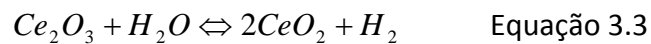
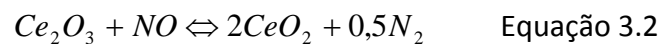
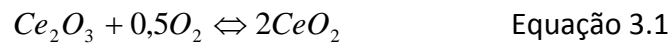
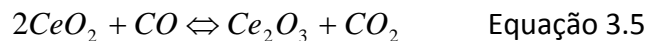
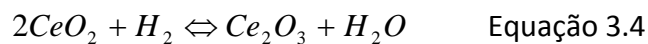


Figura 3.9. Estrutura fluorita do CeO_2 .

Em condições de baixa concentração de oxigênio



Em condições de alta concentração de oxigênio



A habilidade do cério de ser facilmente reduzido a óxidos não estequiométricos está vinculada às propriedades da sua estrutura com óxidos de valência mista que desviam da estequiometria (BOARO *et al.*, 2003). A redução do CeO_2 ocorre geralmente através de etapas, sendo a primeira a redução das camadas mais externas de Ce^{4+} (redução de superfície), depois a redução das camadas mais internas de Ce^{4+} (redução mássica) em altas temperaturas. Alguns mecanismos têm sido apresentados para descrever este comportamento que compreende as seguintes etapas: (i) dissociação do hidrogênio quimissorvido com formação de grupos OH; (ii) formação de vacâncias aniônicas com a dessorção de água pela recombinação dos grupos $-H$ e $-OH$; (iii) difusão das vacâncias aniônicas superficiais para o interior (FALLAH *et al.*, 1994).

A propriedade redox e a mobilidade do oxigênio na rede cristalina do CeO_2 podem ser profundamente aumentadas quando usado em combinação com outros óxidos metálicos, tais como V, Mn, Ni, Co e Cu. Várias reações catalíticas tais como reforma de vapor, adsorção oxidativa do NO, oxidação do CO, oxidação total de hidrocarboneto são promovidos pela presença de íons de metais de transição na rede do cério (BOARO *et al.*, 2003).

Nos últimos anos, a combinação de catalisadores contendo Cu-Ce-O recebeu considerável atenção. A alta atividade catalítica do catalisador CuO-CeO_2 , comparável ou até mesmo com performance superior a dos catalisadores com metais preciosos caros, foi atribuída a forte interação entre as nanopartículas de cobre e o suporte de cério (LIU e FLYTZANI - STEPHANOPOULOS, 2000). A atividade do material é atribuída pela participação direta da dupla $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ estabilizada pela interação química com o cério. A interação das partículas de CuO com cério vem sendo estudada por técnicas térmica, de superfície e mássica. Através destes estudos pode-se observar a presença de várias espécies de cobre com diferentes coordenações e dispersões na superfície do cério (BOARO *et al.*, 2003).

4 Procedimento Experimental

O procedimento experimental utilizado neste trabalho consiste das seguintes etapas:

- (A) Preparo da solução precursora de nitrato de cério (III) hexahidratado e da solução dopante de acetato de cobre (II) monohidratado;
- (B) Síntese das fibras nanoestruturadas via *Electrospinning*;
- (C) Obtenção das fibras nanoestruturadas;
- (D) Retirada das fibras obtidas do coletor que foi forrado com papel alumínio;
- (E) Secagem das fibras ao ar livre para evaporação do diluente;
- (F) Tratamento térmico das fibras obtidas;
- (G) Caracterização das fibras quanto ao seu comportamento térmico, composição, morfologia e estrutura;
- (H) Avaliação da atividade catalítica das fibras na forma de um não tecido;

A Figura 4.1 ilustra o procedimental experimental adotado neste trabalho.

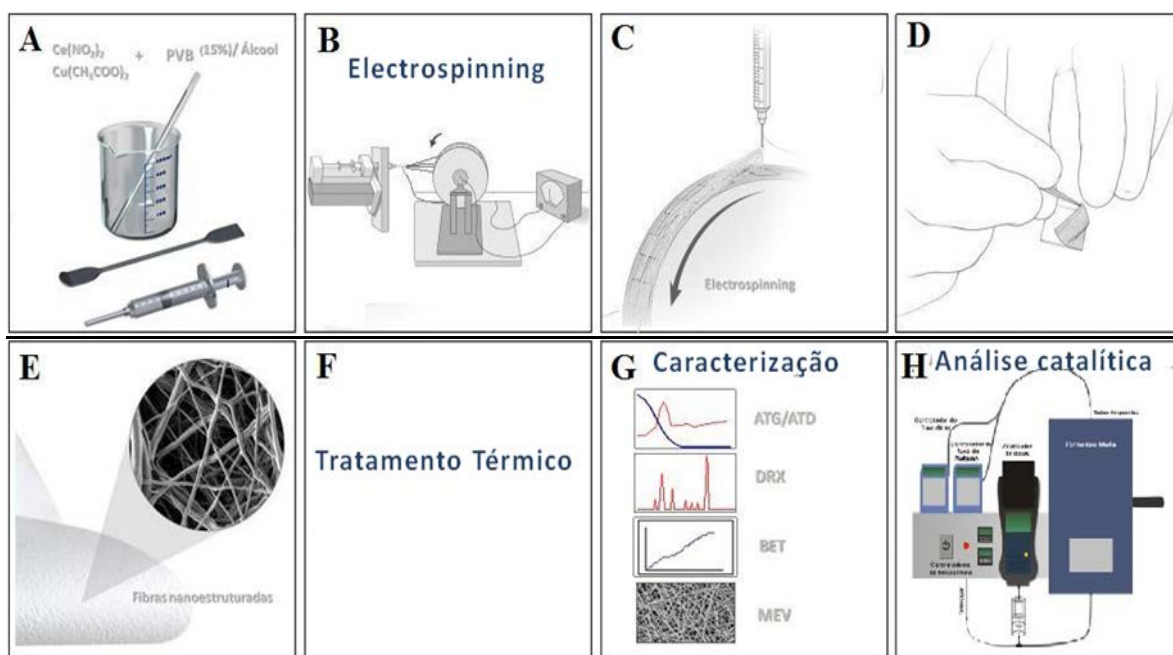


Figura 4. 1. Etapas experimentais do trabalho. (A) Preparo da solução precursora; (B) *Electrospinning*; (C) Obtenção das fibras; (D) Retirada das fibras; (E) Secagem das fibras ao ar livre; (F) Tratamento térmico; (G) Caracterização; (H) Análise catalítica.

4.1 Materiais

Os reagentes utilizados neste trabalho estão listados na Tabela 4.1

Tabela 4. 1. Reagentes utilizados, fornecedores e suas funções.

REAGENTES	FORNECEDOR		FUNÇÃO
Nitrato de cério (III) hexahidratado	Sigma-Aldrich	Precursor	
Acetato de cobre (II) monohidratado	Sigma-Aldrich	Precursor (dopante)	
Polivinil butiral (PVB)	Mowital	Ajuste de viscosidade e formador da fibra	
Álcool etílico anidro	Próton Química	Diluição	

O nitrato de cério (III) hexahidratado ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – PM 434,23 g/mol) contém o íon cério para a síntese do óxido de cério (CeO_2 – cério). Da mesma maneira, o acetato de cobre (II) monohidratado ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – PM 199,65 g/mol) contém o íon cobre, sendo este íon o dopante do catalisador.

O polímero que é o agente formador das fibras durante o processo de *electrospinning* (polivinilbutiral -PVB) foi utilizado em solução alcoólica. A Tabela 4. 2 apresenta as características da solução polimérica utilizada no processo de *electrospinning*. A diluição foi realizada em meio alcoólico com adição do polímero em volume adequado de álcool etílico anidro, sem aquecimento e sob agitação magnética constante até dissolução completa do polímero.

Tabela 4. 2. Solução polimérica utilizadas no *electrospinning*.

Polímero	Massa molecular média (g/mol)	Solvente	Concentração peso (%)
PVB	33.000	Álcool etílico anidro	15

4.2 Metodologia

4.2.1 Obtenção das fibras

A metodologia utilizada para a obtenção das fibras envolveu as seguintes etapas:

- I) preparação de uma solução precursora adequada ao *electrospinning*;
- II) *electrospinning* de fibras polímero/composto inorgânico;
- III) tratamento térmico das fibras (eliminação do veículo orgânico e formação da fase cerâmica desejada).

O procedimento experimental para a obtenção da solução precursora foi baseado na hidrólise e condensação de sais, em presença de uma solução polimérica. Os sais inorgânicos precursores dos íons de interesse (cério e cobre) foram pesados de modo a formar, após o tratamento térmico, 1 mol do correspondente óxido e com diferentes dopagens de Cu, conforme Tabela 4. 3.

Tabela 4. 3. Formulações utilizadas no desenvolvimento dos experimentos.

Dopagem Cu (mol)	Óxido Ce (mol)	Total (mol)
0,005	0,995	1
0,01	0,99	1
0,025	0,975	1

Primeiramente, os sais foram dissolvidos em álcool, sendo utilizada uma quantidade mínima suficiente para a dissolução completa dos mesmos, seguindo sob agitação por 15 minutos para melhor homogeneização e hidrólise do sal. Após, adicionou-se a solução polimérica. Para a fabricação da fibra com o precursor de nitrato de cério (III) hexahidratado foram utilizados 21mL de solução de PVB. O esquema de preparação segue conforme Figura 4.2 .

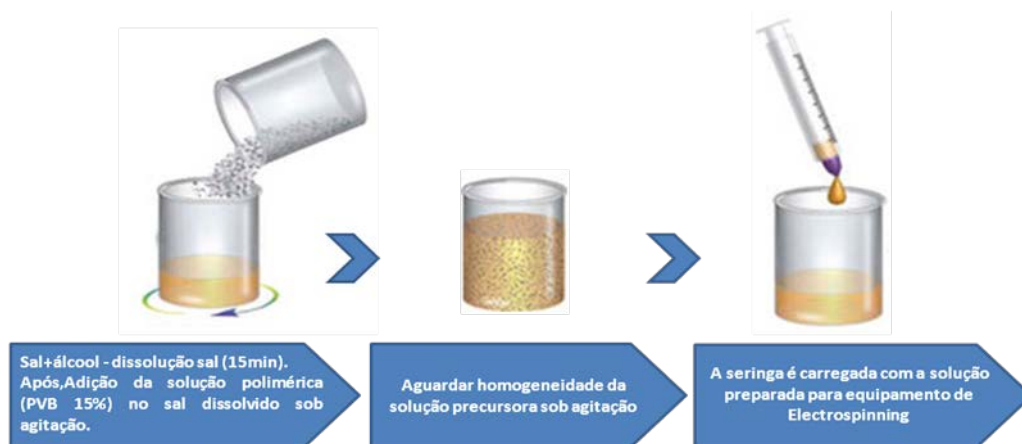


Figura 4. 2. Esquema de preparação da formulação da solução precursora para *Electrospinning*.

4.2.1.1 *Electrospinning*

Para a execução da etapa de *electrospinning*, montou-se um equipamento, composto por:

I) Fonte de potencial: permite o ajuste da tensão aplicada entre dois pólos elétricos opostos. Foram aplicados valores de tensão entre 5 e 12 kV;

II) Conjunto de seringa plástica e capilar: As seringas plásticas utilizadas foram da marca Walmur com capacidade de 5 mL. Agulhas hipodérmicas de aço inoxidável cirúrgico serviram como capilar para a formação das gotas do fluido que foram submetidas ao campo elétrico. O diâmetro utilizado para a produção das fibras foi de 12 Gauge. Durante o processo de *electrospinning*, o capilar foi conectado diretamente à fonte de potencial;

III) Coletor: O coletor é constituído por um cilindro de alumínio de 100mm de diâmetro. Este cilindro gira ao redor de seu próprio eixo na velocidade de 90 rpm. Para auxiliar na remoção da fibra produzida, o coletor foi revestido por uma camada de papel alumínio. Para ambas as fibras, a distância entre o coletor e a ponta do capilar foi de 12 cm. O coletor foi conectado ao sistema de aterramento da fonte de potencial;

IV) Controlador de fluxo: Para manter o fluxo constante de material ejetado pelo capilar, utilizou-se uma bomba de infusão. Para ambas as fibras, o fluxo foi de 1,6 mL/h.

A Figura 4.3 mostra uma seqüência esquemática da obtenção das fibras nanoestruturadas via *electrospinning*.

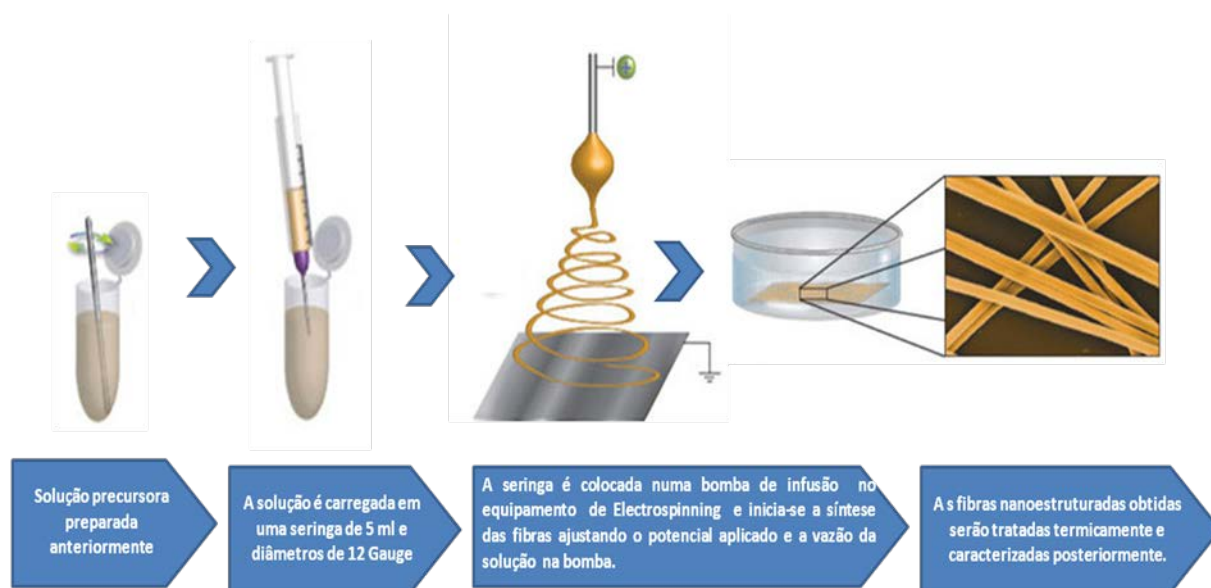


Figura 4. 3. Esquema da síntese das fibras nanoestruturadas via Electrospinning.

O procedimento de um ensaio típico de *electrospinning* consiste na carga da seringa com a solução, o ajuste do fluxo na bomba de infusão, a conexão do capilar à fonte de potencial, a conexão do cabo terra ao coletor, acionamento do coletor, início do fluxo de material e por fim, o acionamento e o ajuste da tensão a ser aplicada. A aquisição de fibras no coletor inicia, de modo geral, após se atingir a tensão de emissão do jato. As fibras foram coletadas durante 30 minutos. Após as fibras serem retiradas do coletor, essas permaneceram em temperatura ambiente por 24 horas.

A Figura 4.4 mostra o equipamento para *electrospinning* e a Figura 4.5 mostra a fibra obtida por esta técnica.

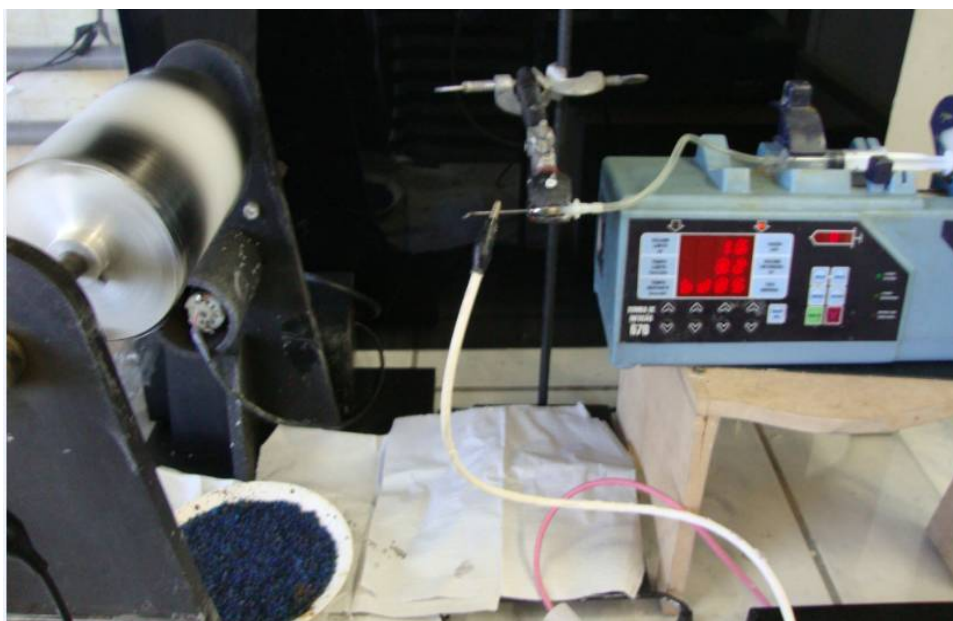


Figura 4. 4. Equipamento para *electrospinning*.



Figura 4. 5. Fibra nanoestruturada obtida via *electrospinning*.

4.2.1.2 Tratamento térmico

Após a obtenção das fibras, as mesmas foram submetidas ao tratamento térmico para remoção de resíduos do solvente e do conteúdo orgânico. Esta etapa foi realizada em forno elétrico tipo mufla. A taxa de aquecimento foi de 0,5°C/min até atingir a temperatura de 650°C, onde permaneceu por 3 horas.

4.2.2 Métodos de caracterização

As fibras obtidas foram caracterizadas por análise térmica, e quanto a sua morfologia, área superficial, presença de grupos funcionais, cristalinidade e determinação da atividade catalítica.

4.2.2.1 Análise térmica

Para a obtenção de análise termogravimétrica (ATG), utilizou-se o equipamento da Mettler Toledo TGA/SDTA 851e. As fibras foram aquecidas até 1000°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min em atmosfera de ar sintético.

4.2.2.2 Morfologia

Microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi empregada para analisar a morfologia das fibras obtidas, antes e após o tratamento térmico. O equipamento utilizado foi da marca Jeol modelo JSM 5800. Uma fina camada de ouro foi depositada na superfície da amostra para torná-la condutiva. O diâmetro das fibras foi analisado com o aplicativo *Image Tool*.

4.2.2.3 Área superficial

Para a determinação da área superficial específica (ASE) das fibras obtidas, foram utilizadas técnicas isotérmicas de adsorção/dessorção de N₂. O modelo mais aceito para quantificar as isotermas de adsorção e determinar a formação da monocamada de gás é proposto por Brunnauer, Emmet e Teller (BET).

O equipamento utilizado para esta análise foi o Autosorb Quantachrome Instrument, modelo Nova 1000. As amostras foram previamente preparadas em vácuo e temperatura de 200°C por 2 horas.

A determinação da ASE foi realizada antes e depois da análise da atividade catalítica (combustão).

4.2.2.4 Cristalinidade

As fases cristalinas presentes foram identificadas através da análise por difração de raios X, utilizando um equipamento Philips (modelo X'Pert MPD) operando a 40 kV e 40 mA, com radiação $\text{CuK}\alpha$. A análise foi realizada a uma taxa de 0,05°/min, com um passo de 1 seg em uma faixa de 5 a 75°.

4.2.2.5 Atividade catalítica

A atividade catalítica das fibras foi analisada através de ensaios de combustão, sendo realizados num reator de quartzo utilizando uma massa aproximada de 0,2 g de catalisador em uma mistura gasosa contendo 10% metano e 90% de ar sintético (100 mL/min CH_4 e 900 mL/min ar sintético). A medição dos gases foi realizada através do equipamento analisador de gases ECOLINE 4000.

O reator de quartzo contém, em uma de suas extremidades, um termopar do tipo K, que está diretamente em contato com o catalisador no interior do reator, tendo como finalidade acompanhar as variações de temperatura do catalisador em função da taxa de aquecimento do forno. O forno elétrico do tipo mufla foi projetado especialmente para envolver o reator de quartzo, atingindo 600°C em aproximadamente 1 hora, mantendo-se nesta temperatura durante 5 minutos. A Figura 4.6 apresenta o equipamento de avaliação da atividade catalítica das fibras.

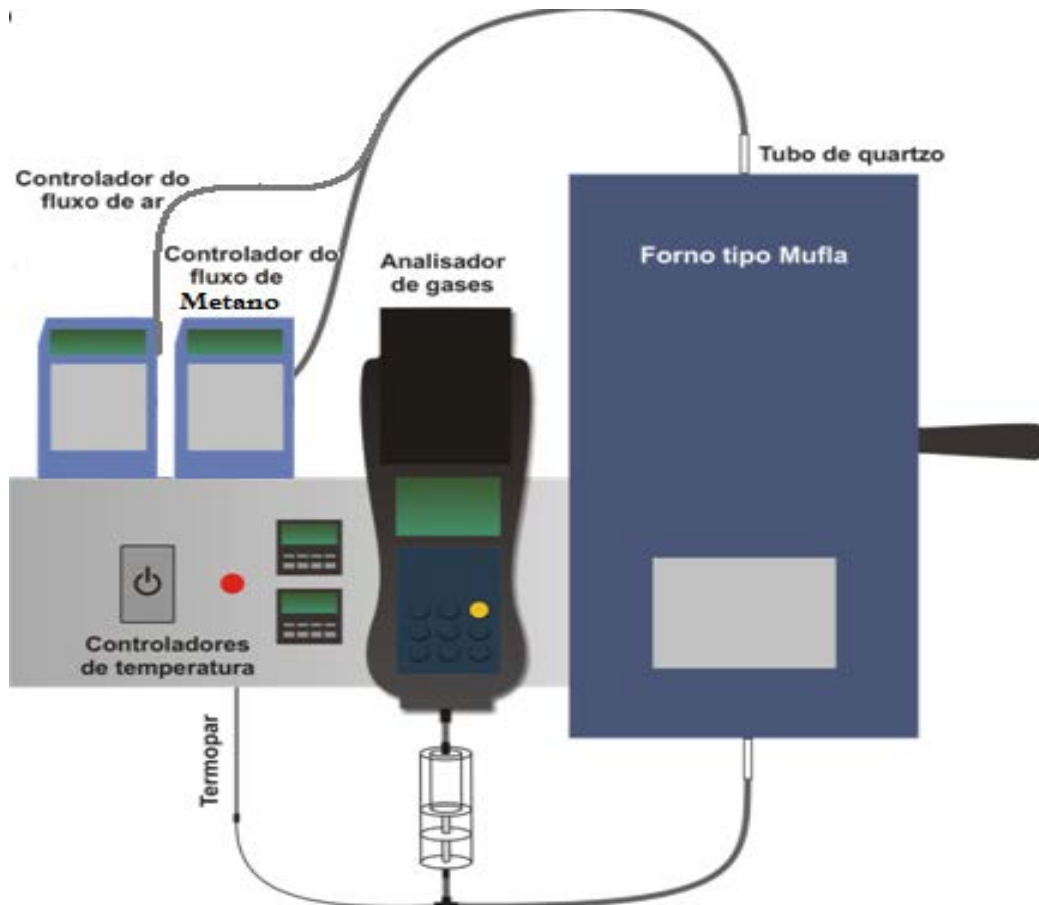


Figura 4. 6. Montagem do equipamento de avaliação da atividade catalítica.

Primeiramente, foi realizado um ensaio sem catalisador, apenas para o aquecimento da mistura gasosa. As quantidades dos gases C_xH_y , O_2 , CO_2 , se mantiveram constantes. Não foi detectada a formação de CO , NO ou NO_x durante o aquecimento dos gases na ausência do catalisador. A avaliação da atividade catalítica foi determinada pelo consumo de metano em função das variações de temperatura no interior do reator. A determinação da conversão segue de acordo com a Equação 4.1:

$$\text{Conversão} = (C_xH_y\text{final} - C_xH_y\text{inicial}) / C_xH_y\text{inicial} \quad \text{Equação 4.1}$$

A determinação da atividade catalítica foi avaliada após o tratamento térmico das fibras. Os procedimentos e parâmetros praticados para a análise da atividade catalítica foram:

- i) mistura gasosa contendo 10% de metano e 90% de ar sintético (100 mL/min CH_4 e 900 mL/min ar sintético);
- ii) purga de 10 minutos de ar sintético antes de iniciar o aquecimento do forno;
- iii) 0,2 g de catalisador;

iv) taxa de aquecimento do forno ajustada de maneira a se atingir, a partir da temperatura ambiente, a temperatura de 600°C no período de 60 minutos. Aplicou-se um patamar de 5 minutos na temperatura de 600°C para estabilização da reação.

Para todos os ensaios, analisou-se a taxa de consumo do metano, a porcentagem dos gases produzidos (CO, CO₂, NO, NO_x) e a temperatura de ignição da combustão.

5 Resultados e discussões

5.1 Obtenção das fibras via *Electrospinning*

A Figura 5. 1 apresenta imagens por MEV das fibras, obtidas por *electrospinning*, a partir da solução polimérica de nitrato de cério em função do teor de cobre na dopagem. A Tabela 5.1 apresenta os valores médios e respectivos desvios padrão dos diâmetros das fibras como sintetizadas.

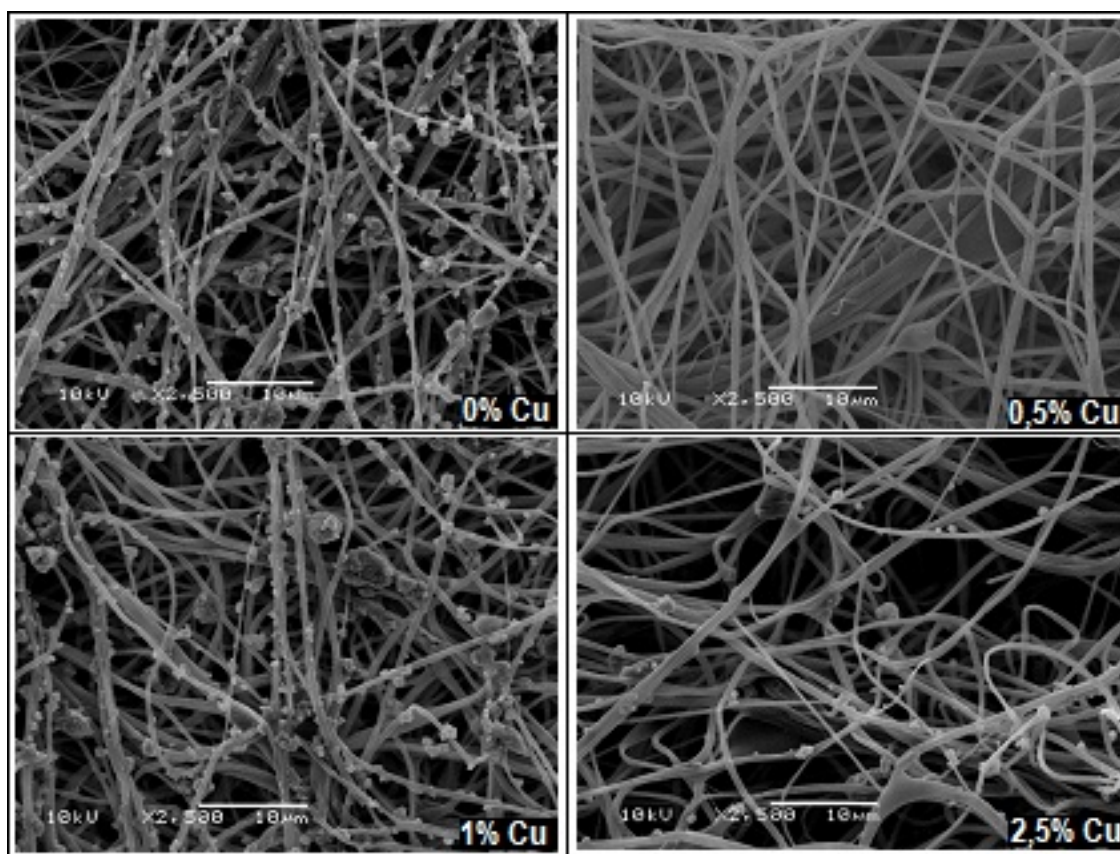


Figura 5. 1. Imagens por microscopia eletrônica das fibras, obtidas a partir de nitrato de cério, em função do teor de cobre, como sintetizadas.

Tabela 5.1. Diâmetro das fibras, obtidas a partir de nitrato de cério, como sintetizadas.

Nitrato de cério	Diâmetro (μm)	
	Média	Desvio Padrão
CeO_2	0,57	0,15
$\text{CeO}_2 + 0,5\% \text{ Cu}$	0,60	0,29
$\text{CeO}_2 + 1,0\% \text{ Cu}$	0,66	0,23
$\text{CeO}_2 + 2,5\% \text{ Cu}$	0,69	0,47

Pelas imagens obtidas, não é possível identificar algum efeito significativo da dopagem com Cu no tamanho das fibras como sintetizadas, permanecendo numa faixa em torno de $0,6 \mu\text{m}$ de diâmetro.

5.1.1 Fibras de CeO_2

Para a obtenção das fibras de CeO_2 , fez-se necessário tratar termicamente as fibras obtidas com o intuito de eliminar os veículos orgânicos e desenvolver a cristalinidade do óxido de cério. O tratamento térmico realizado baseou-se na análise térmica das fibras como sintetizadas.

A Figura 5.2 apresenta os resultados da análise térmica das fibras contendo nitrato de cério obtidas por *electrospinning*.

De acordo com a Figura 5.2 nota-se que há uma continua perda de massa até 150°C . Essa perda inicial ocorre provavelmente pela perda de água de hidratação presente na estrutura da fibra. Já a segunda inclinação da curva, entre 175 e 250°C , é resultado da decomposição da solução polimérica.

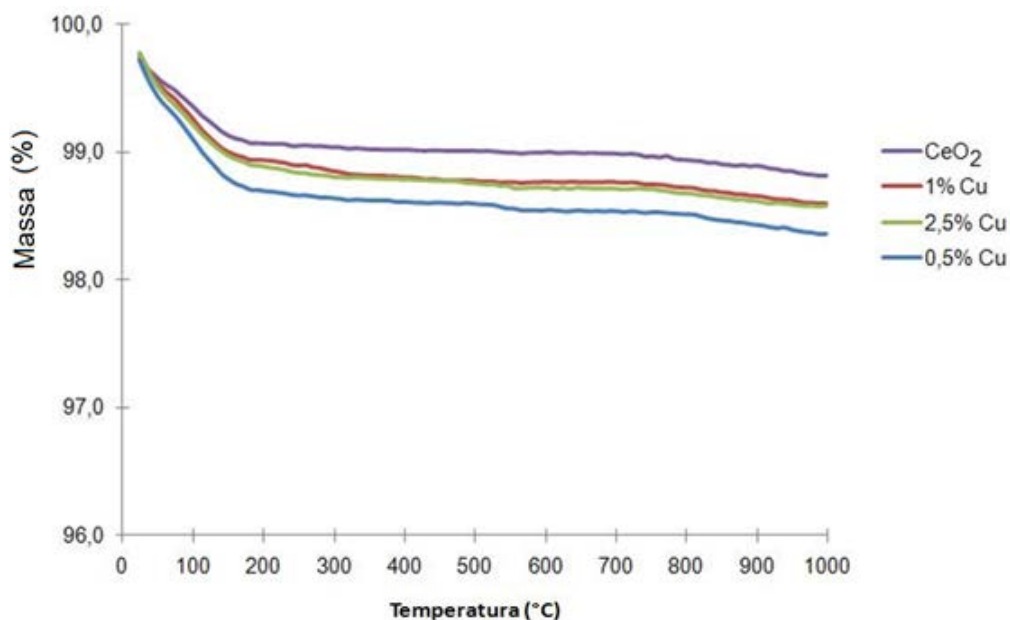


Figura 5.2. Análise térmica gravimétrica das fibras, obtidas a partir de nitrato de cério, como sintetizadas.

Para as fibras, acima da temperatura de 300°C , não há outras perdas significativas de massa. Desta maneira, é seguro afirmar que o tratamento térmico realizado a 650°C

foi suficiente para eliminar todos os compostos orgânicos e voláteis (PVB, álcool e nitratos) presentes nas fibras após sua síntese.

A Figura 5.3 apresenta imagens por MEV das fibras de CeO_2 obtidas a partir de nitrato de cério após tratamento térmico. É possível constatar que a morfologia dessas fibras foi bastante afetada, em comparação com as fibras como sintetizadas. Isso é devido, provavelmente, à intensidade da reação de combustão dos nitratos presentes e da geração de calor envolvido nesta reação de decomposição. Ramsier et al. (2008) observaram a diferença entre as nanofibras produzidas por uma solução de PVP água/etanol e acetato de alumínio, assim que formadas (Figura 5.4 A) e depois de calcinadas a 1200°C (Figura 5.4 B). Os diâmetros das fibras depois de calcinadas aparentam em média, menores que os das fibras recém produzidas. Entretanto, as proporções são reduzidas significativamente, e o material da fibra é consideravelmente mais brilhante e delicado que o material assim que produzido. A redução da flexibilidade das fibras pode ser resultado da alta fração cristalina e/ou pela sinterização/reticulação entre as fibras durante o processo de calcificação.

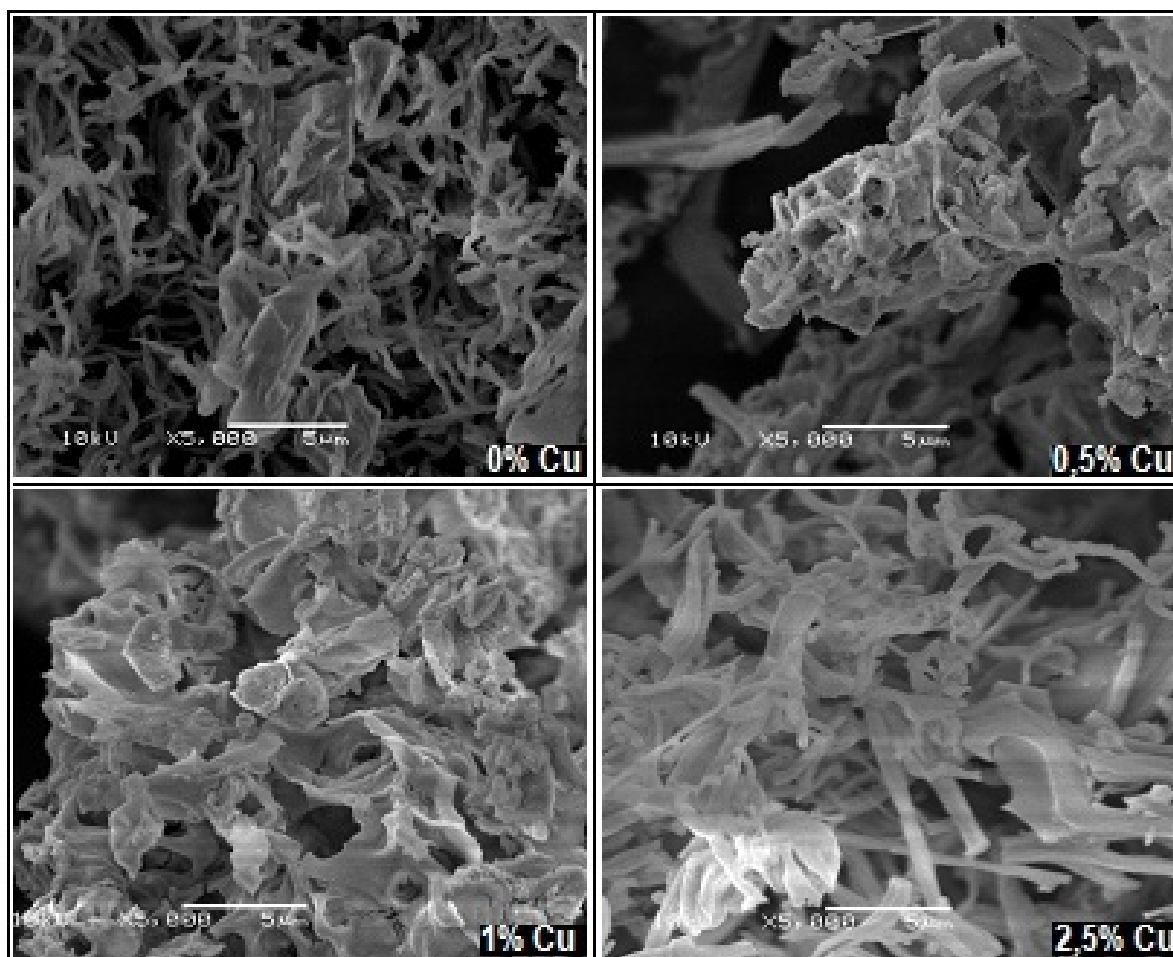


Figura 5. 3. Imagens por microscopia eletrônica das fibras, obtidas a partir de nitrato de cério, em função do teor de cobre, após tratamento térmico.

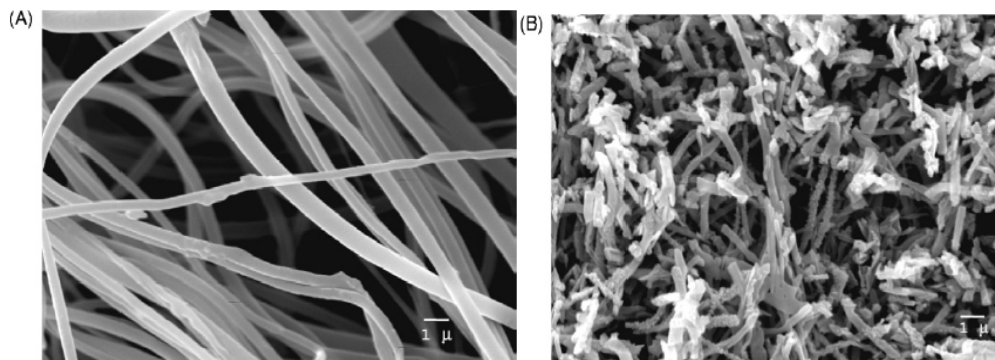


Figura 5.2. Imagens por MEV: (A) fibras recém produzidas de acetato de alumínio/PVP, e (B) fibras após calcinação 1200°C

5.2 Caracterização das fibras de CeO₂

5.2.1 Área superficial específica

A ASE foi determinada em dois momentos neste trabalho: antes da reação de combustão e após, com o objetivo de verificar o efeito da combustão nas características do catalisador. Em se tratando de catalisadores, a área superficial específica (ASE) do catalisador é de extrema importância, uma vez que as reações ocorrem sobre a superfície do catalisador, pois são reações heterogêneas do tipo sólido-gás.

Os valores de ASE determinados para as fibras de CeO₂, obtidas a partir de nitrato de cério, antes e depois da combustão e em função do teor de Cu, estão dispostos na Tabela 5.2.

De acordo com os resultados apresentados, pode ser observado que houve uma redução significativa da ASE dos catalisadores. Essa redução está diretamente ligada com a temperatura máxima obtida durante a combustão do metano, uma vez que essa reação atinge temperaturas superiores a 900°C, favorecendo o processo de sinterização do óxido de cério e, conseqüentemente, redução de sua área superficial.

Tabela 5.2. ASE das fibras de CeO₂, obtidas a partir de nitrato de cério antes e depois da reação de combustão, em função do teor de Cu.

Nitrato de Cério (III)	Área superficial específica (m ² /g)	
	Antes	Depois
CeO ₂	55,7	12,3
CeO ₂ + 0,5% Cu	45,3	15,5
CeO ₂ + 1,0% Cu	33,6	12,3
CeO ₂ + 2,5% Cu	25,0	12,3

As fibras de CeO₂, obtidas a partir de nitrato de cério, apresentam uma redução na ASE à medida que é aumentado o teor da dopagem com cobre. A dopagem do cério pode modificar suas propriedades de redução e dispersão devido a uma forte interação entre aglomerações de Cu¹⁺ e CeO₂, o que resulta num aumento na atividade de redução do CO. Desta forma, as reações de combustão que aconteceram durante o tratamento térmico nessas fibras, além de modificarem a estrutura do catalisador, reduziram a sua área superficial. Brito (2010) obteve em estudo das propriedades estruturais e

magnéticas de catalisadores de óxido de cério dopados, uma faixa de área superficial semelhante ao obtido neste trabalho.

A redução da área superficial após a reação de combustão é esperada, uma vez que durante esse processo são atingidas temperaturas acima da temperatura de sinterização do óxido de cério, cerca de 950°C (calculada pela temperatura de autodifusão – cerca de 0,5 da temperatura absoluta de fusão). As fibras de CeO₂, obtidas a partir de nitrato de cério tiveram as suas áreas reduzidas após o processo de combustão.

5.2.2 Cristalinidade

A análise de raios X (DRX) foi realizada nas fibras de CeO₂ após o tratamento térmico realizado até 650°C. O difratograma coletado para a amostra de CeO₂ sintetizada neste trabalho está ilustrado nas Figuras 5.5. Comparando este difratograma com outros resultados de análises estruturais relacionadas ao CeO₂, publicadas na literatura, constata-se que a amostra sintetizada neste trabalho, de fato, corresponde a uma estrutura atômica composta com CeO₂. Nota-se que para todas as fibras, independente da quantidade de cobre adicionado em suas formulações, apenas a presença do óxido de cério pode ser detectada. A não-deteção das fases de 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%.

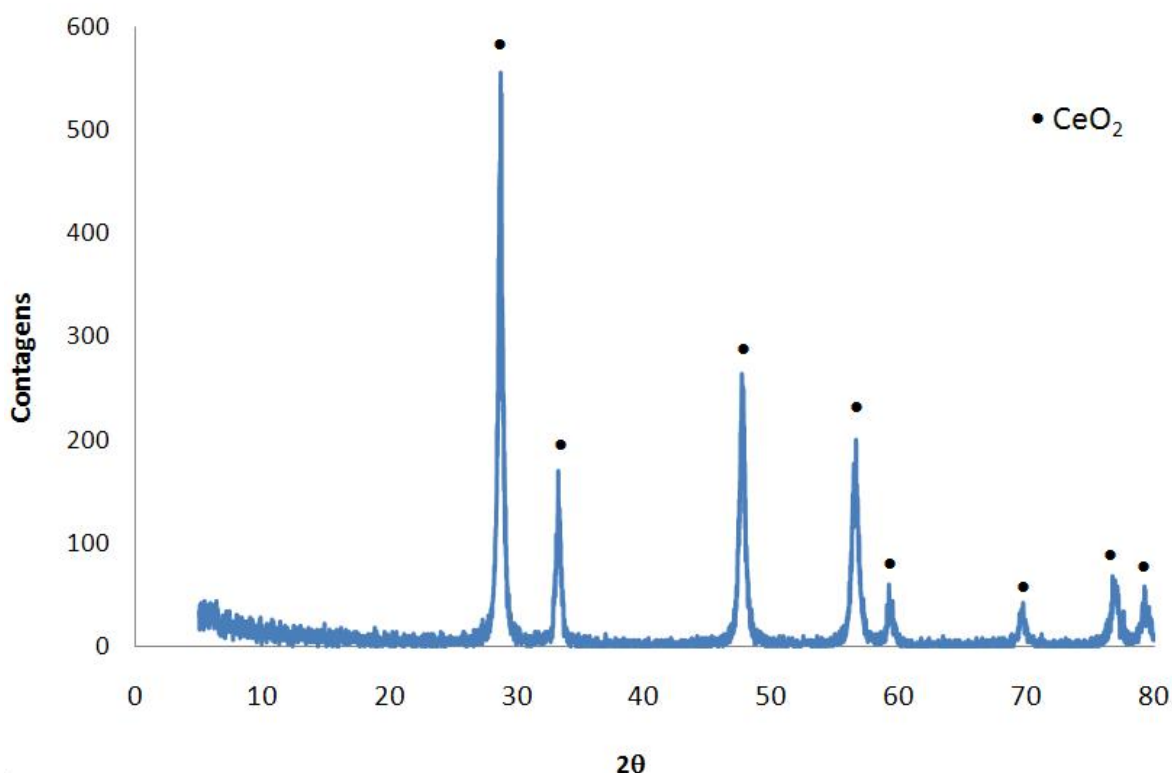


Figura 5.5. Difratograma de raios X típico das fibras, obtidas por *electrospinning* após tratamento térmico 650°C.

Neiva et al. Através de padrões de DRX confirmaram os picos referentes ao óxido de cério sintetizados pelo método Pechini ,aos quais picos correspondem aos obtidos na

presente trabalho. A análise de DRX foi comprovado com o número **RRUFF ID: R050379** no database RRUFF .

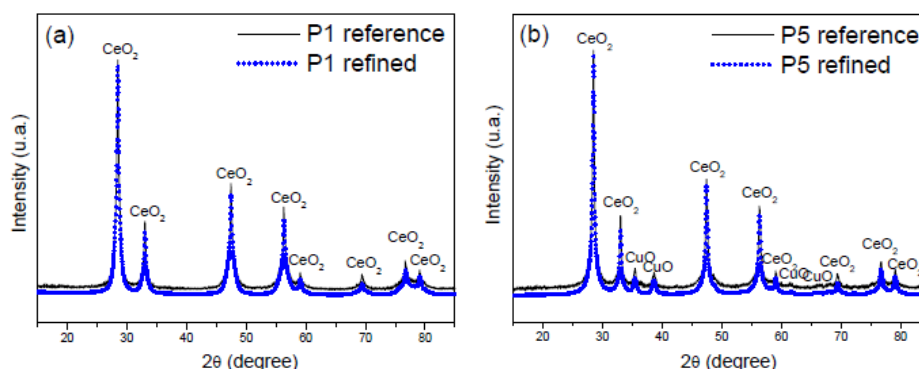


Figura 5.6. Padrões de difração de raios X, antes e depois o refinamento Rietveld para o P1 (a) e P5 (b) sistemas catalíticos sintetizados pelo método Pechini.

5.3 Atividade catalítica

5.3.1 Atividade catalítica das fibras de CeO_2

A atividade catalítica das fibras de CeO_2 , obtidas a partir de nitrato de cério é apresentada pelos dados da Tabela 5.3. e a Figura 5.7., que mostram as concentrações (em %) dos principais reagentes e produtos envolvidos no processo de combustão empregando essas fibras como catalisador, em função do teor de Cu.

De acordo com a Tabela 5.3 , com o aumento do teor de Cu no catalisador há uma redução na temperatura na qual se inicia a combustão do metano. Comparando com os resultados da ASE das fibras de CeO_2 , obtidas a partir de nitrato de cério, a redução da ASE não afetou o desempenho no processo de combustão.

Tabela 5.3. Dados da combustão de metano tendo como catalisador fibras de CeO_2 , obtidas a partir de nitrato de cério.

Nitrato de Cério (III)	T ignição (°C)	T forno (°C)	Conversão CxHy (%)	Max T atingida (°C)
CeO_2	594	571	85	1058
$CeO_2 + 0,5\% Cu$	559	509	100	902
$CeO_2 + 1,0\% Cu$	528	498	97	1038
$CeO_2 + 2,5\% Cu$	523	475	71,2	1049

Os efeitos das altas temperaturas apenas modificam a área do catalisador através da sinterização do metal, entretanto a redução da área não afeta 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.

Outros pontos importantes a serem destacados são a máxima conversão e a máxima temperatura atingida pelo processo de combustão. Isso porque o metano é utilizado para a geração de energia, logo, quanto maior a temperatura atingida pela

combustão melhor será a eficiência do processo (maior geração de energia). Da mesma maneira se comporta a conversão. Os produtos gerados pela combustão também têm grande importância uma vez que esses são prejudiciais ao meio ambiente.

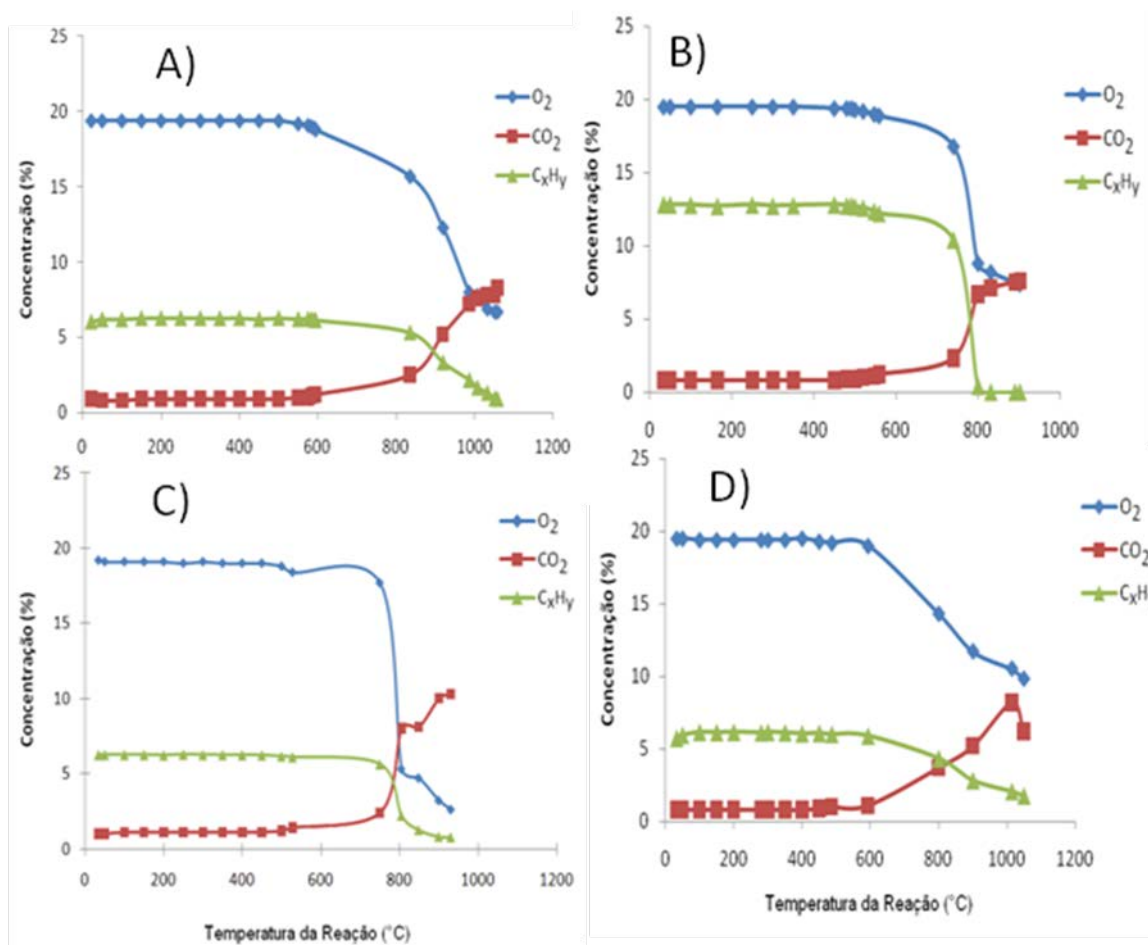


Figura 5.7. Análise da Combustão catalítica do metano tendo como catalisador fibras de CeO_2 , obtidas a partir de nitrato de cério: (A) sem dopagem com Cu; (B) dopadas com 0,5% Cu; (C) dopadas com 1,0% Cu; (D) dopadas com 2,5% Cu.

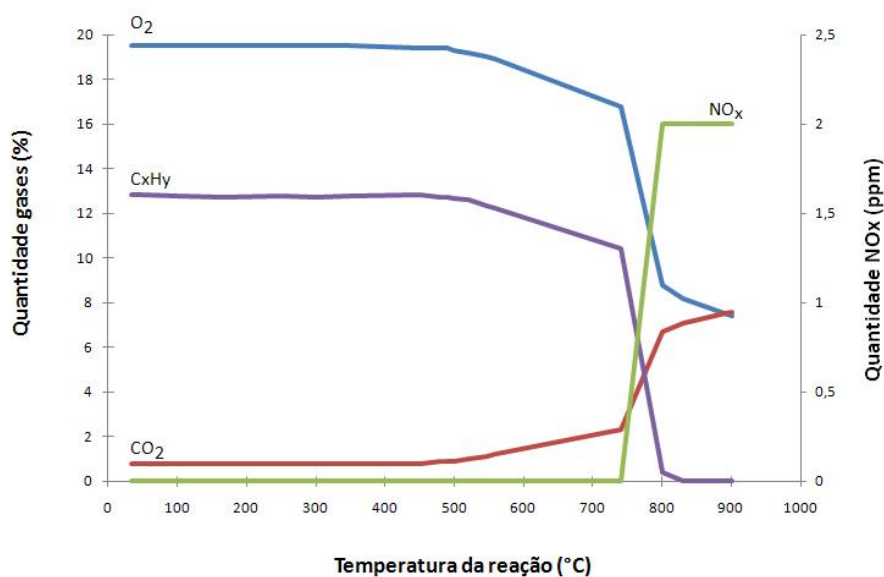


Figura 5.8. Quantidade de oxigênio e metano consumidos, e gases gerados durante a combustão de metano em presença do catalisador CeO_2 -0,5%Cu.

Conforme observado na Figura 5.7 e Figura 5.8, as fibras de CeO_2 , obtidas a partir de nitrato de cério, dopado com 0,5 e 2,5% de Cu, apresentam um mesmo comportamento durante a queima, além de produzirem baixos teores de componentes nitrogenados representados na tabela 5.4 .A formação destes produtos ocorre durante a combustão, logo após a combustão atingir sua conversão máxima, restando pouco metano no reator e muito oxigênio.

Tabela 5.4. Formação de componentes nitrogenados na combustão de metano.

Nitrato de Cério (III)	Emissão NOx (ppm)
CeO_2	>45
$\text{CeO}_2 + 0,5\% \text{ Cu}$	2
$\text{CeO}_2 + 1,0\% \text{ Cu}$	45
$\text{CeO}_2 + 2,5\% \text{ Cu}$	18

6 Conclusões

A partir da realização do trabalho experimental é possível inferir as seguintes conclusões:

(a) Quanto à obtenção das fibras submicrométricas: foi possível obter fibras de óxido de cério via processo de *electrospinning* utilizando os precursores e soluções poliméricas investigadas, e tratamento térmico;

(b) Quanto à caracterização da microestrutura: a partir de tratamento térmico a 650°C para a eliminação do veículo polimérico, a fase formada foi CeO₂, com diâmetro médio de 0,6µm. A área superficial específica variou de 55 a 25 m²/g para as fibras obtidas a partir de nitrato de cério;

(c) Quanto à atividade catalítica: as fibras de CeO₂ obtidas a partir de nitrato de cério mostraram-se bastante reativas, apresentando conversões e temperaturas elevadas, o que é de extrema importância para a combustão catalítica. Além disso, as fibras de CeO₂ dopada com 0,5% Cu foi a que apresentou maior conversão e menor quantidade de NO_x (aproximadamente 2ppm de NO e NO_x). A Fibra de CeO₂ obtida com 1,0% Cu, apesar de apresentar uma conversão considerável cerca de 97% ,a mesma liberou uma maior quantidade de compostos nitrogenados acima de 45 ppm .

A dopagem com cobre mostrou ser uma alternativa para melhorar o desempenho do óxido de cério na combustão do metano. Entretanto, pode ser observado que há uma tolerância para o teor da dopagem.

7 Trabalhos futuros

A partir da realização do trabalho experimental é possível sugerir os seguintes temas para trabalhos futuros:

- Avaliar a funcionalidade do catalisador em função do tempo de exposição ao calor de reação;
- Avaliar a dopagem do óxido de cério com outros metais, tais como Co, Mg e Zn.
- Avaliação da vida útil e a recuperação/reaproveitamento do catalisador.

8 Referências

1. AIFANTIS E.C., HACKNEY S.A., MILLIGAN W.W. **Experimental and Theoretical Investigations of Nanostructured Materials and Composites**, Final Contract Report, Michigan Technological University, 1995.
2. AZAD, A. M. **Fabrication of yttria-stabilized zirconia nanofibers by electrospinning**. Materials Letters. Vol 60, 67-72,2006.
3. AZAD, A.M.; MATTHEWS, T.; SWARY, J., **Processing and characterization of electrospun Y2O3-stabilized ZrO2 (YSZ) and Gd2O3-doped CeO2 (GDC) nanofibers**. Material Science Engineering B.Vol 123, 252-258,2005.
-
4. BAUMGARTEN,P.K., **Journal Colloid Interface Science** ,Vol 36,71,1971.
5. BOARO, M.; VICARIO, M.; LEITENBURG, C.; Dolcetti, G.; Trovarelli, A. **Catalysis Today**. Vol 77, 407,2003.
6. BOGNITZKI,M.;CZADO,W.;FRESE,.;SCHAPER,A.;HELLWIG,M.;STEINHART,M.;GREINER, A.; WENDORFF, H. **Advanced Materials** .Vol 13, 70,2001.
7. BRITO,P. C. A. **Propriedades estruturais e magnéticas do sistema CeO₂:M (M = Co, Ni, Fe)**,2010
8. BUCHKO,C. J.;CHEN,L.L.;YU,S.;MARTIN,D.C., **Polymer** .Vol 40,7397,1999.
9. CLOUPEAU,M. ;PRUNET-FOCH,B. **Electrohydrodynamic spraying functioning modes: a critical review**. J. Aerosol Sci.Vol 25, 1020-1036,1994.
10. DEITZEL,J.M.;KLEINMEYER,J.D.;HIRVONEN,J.K.;BECKETAN,N.C.,**Polymer**.Vol 42, 8143, 2001A.
11. DEITZEL,J.M.;KLEINMEYER,J.D.;HARRIS,D.;BECKETAN,N.C., **Polymer** .Vol 42, 261,2001B.
12. DOSHI, J.; RENRKER, D.H., **Journal of Electrostatics**.Vol 35, 151, 1995.
13. FALLAH, J.E.; BOUJANA, S.; DEXPERT, H.; KIENNEMANN, A.; MAJERUS, J.; TOURET, O.; Villain, F.; Le Normand, F. J. Phys. Chem.Vol 98, 5522,1994.
14. FORMHALS, A., **Method and Apparatus for Spinning**, 1944.
15. FORMHALS, A., **Process and Apparatus for Preparing Artificial Threads**, 1934.
16. GRACE, J. M.;MARIJNISSEN,J. C. M. **A review of liquid atomization by electrical means**. J. Aerosol Sci. Vol 25, 1005-1019,1994.
17. HE,J.H.;WU,Y.;ZUO,W.W. **Critical length of straight jet in electrospinning**. Polymer. Vol 46, 12637-12640, 2005.
18. HICKS, R.F.; QI, H.; YOUNG, M.L; LEE, R.G., Journal Catalysis.. Vol 220, 280-294, 1990.

19. LIU, W.; FLYTZANI-STEPHANOPOULOS, M. **Chemical Engineering Journal**. Vol 64, 283, 2000.
20. LUNSFORD, J. H. Em Environmental Catalysis. JANSSEN, F. J. J. G.; VAN SANTEN, R. A., eds.; **Catalytic Science Series - Netherlands Institute for Catalysis Research**, 1999, vol. 1, cap. 5.
21. MASEL, R.I. **Principles of adsorption and reaction on solid surfaces**, Wiley Series in Chemical Engineering, 769-776,1996.
22. MEGELSKI,S.;STEPHENS,J.S.;CHASE,D.B.;RABOLT,J.F., **Macromolecules**, Vol 35, 8456, 2002.
23. PENG PANICH ,S.;MEEYOO, V.; RIRKSOMB ,T.; **Catalysis Today** ,93–105,2004.
24. PRASAD, R.; KENNEDY, L.A.; RUCKENSTEIN, E. *Catal. Ver. Sc. Eng.*, 26 (1), 1-58,1984.
25. RANSIER, R.D.; TUTTLE, R.W.; CHOWDURY, A.; BENDER, E.T.; RAPP, J.L.; ESPE, M.P. **Applied Surface Sci.** 254, 2008.
26. RAO , G.R.; MISHRA, B.G., **Bulletin of the Catalysis Society of India**, Vol 2, 122-134,2003.
27. ROCO M.C.; WILLIAMS R. S., ALIVISATOS P. **Nanotechnology Research Directions: IWGN Workshop Report**, WTEC, 1999.
28. RUTHEDGE,G.C.;FRIDRIKH,S.V., **Formation of fibers by electrospinning**. *Adv. Deliv. Rev.* 2007.
29. SHAN, W.;LUO,M.;YING, P.;SHEN ,W.;LI,C.,*Applied catalysis A: Gen.* Vol 246, 1–9, 2003.
30. SHI,C.;YANG, L.; CAI,J., **Fuel** ,Vol 86,106–112,2007.
31. TAYLOR, G., "**Desintegration of Water Drops in an Electric Field**," *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, vol. 280, pp. 383-397,1964.
32. TAYLOR,I.; *Proc. Roy. Soc. London*, A313, 453,1969.
33. TRIMM, D. L. , **Catalytic combustion-Applied catalysis**, Vol 7, 249,1983.
34. TRIMM, D. L.; LAM, C. W. **Chem. Eng. Sci.** Vol 35, 1405,1980.
35. TROVARELLI, C.; LEITENBURG, M.; BOARO, G. **Catal Today**. Vol 50, 353,1999.

-
36. WILSON M., et al. **Nanotechnology Basic Science and Emerging Technologies**, Chapman & Hall, 2002. p. 56-58.
 37. WU, H.; LIN, D.; PAN, W. *Appl. Phys. Lett.* Vol 89, 133125,2006.
 38. XIAO,L.; SUN, K.; XU, X.;LI, X; **Catal. Commun.** Vol 6, 796–801,2005.
 39. ZONG,X.H.;KIM,K.;FANG,D.F.;RAN,S.F.;HSIO;B.S.;CHU,,B. **Polymer** ,Vol 43, 4403 ,2002.
 40. ZWUINCKELS, M.F.L.; JARAS, S.G.; MENON, P.G. *Catal Ver. Sc. Eng.* Vol 35, 319-358,1993.