

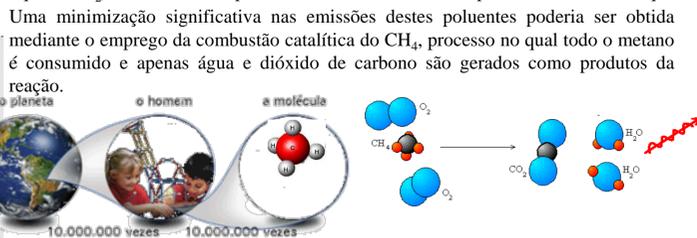
# CONTROLE DA EMISSÃO DE GASES DURANTE A QUEIMA DE METANO UTILIZANDO CATALISADORES NANOESTRUTURADOS A BASE DE ÓXIDO DE CÉRIO

REOLON, R. P.; BERUTTI, F. A.; BERGMANN, C. P.; ALVES, A. K.

Laboratório de Materiais Cerâmicos – LACER  
Departamento de Materiais-Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS  
Av. Osvaldo Aranha, 99, sala 705 c, Centro, 90035-190, Porto alegre/ RS, Brasil

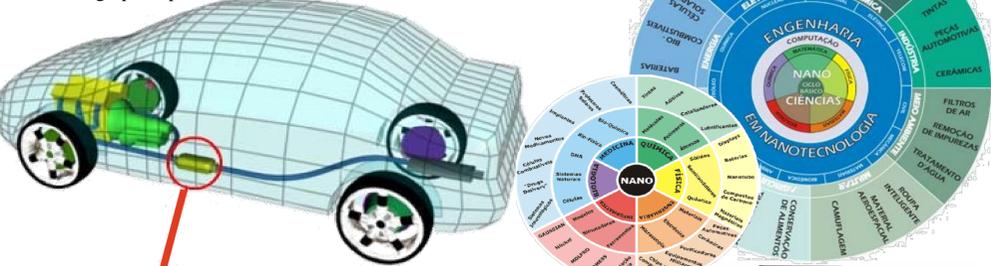
## INTRODUÇÃO

O metano, principal constituinte do gás natural, é o que apresenta o menor índice de produção de poluentes atmosféricos ( $CO_2$ ,  $NO_x$ ,  $CH_4$  residual etc.) durante sua combustão. No entanto, devido ao seu elevado potencial de aquecimento global (24,5 vezes maior que o  $CO_2$ ), o metano é, depois do dióxido de carbono, o poluente atmosférico que mais contribui para o efeito estufa.

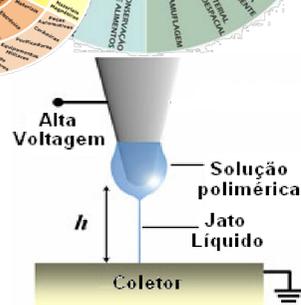


A utilização de nanofibras de céria/zircônia e céria/zircônia dopada com cobalto obtidas por *electrospinning* é de especial interesse devido às propriedades únicas de seletividade e sensibilidade catalítica que podem ser desenvolvidas com facilidade em escala nanométrica.

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



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



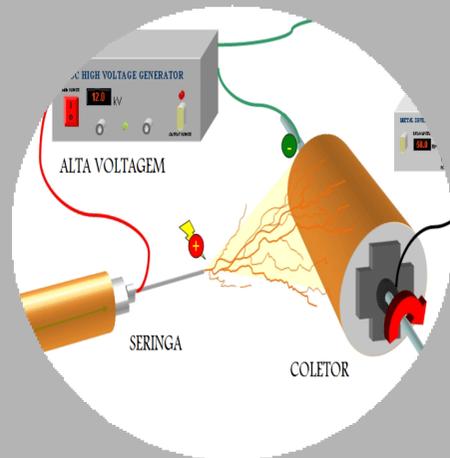
## OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo a obtenção de fibras de óxido de cério dopadas com Zr e/ou Co e a avaliação de sua aplicação como catalisadores para controle da emissão de gases contaminantes na combustão de metano e ar.

## PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

1 Foi preparada uma solução alcoólica contendo nitrato de cobalto hexahidratado 98% (Aldrich), oxinitrato de zircônio dihidratado (Aldrich) e nitrato de cério hexahidratado (Aldrich). Foram preparadas soluções com diferentes teores de cobalto (0,25, 0,5; 1% mol Co). Estas soluções foram misturadas a igual volume de uma solução alcoólica de polivinilbutiral (PVB, MM = 30000 g/mol, Clariant) - 15% PVB em etanol.

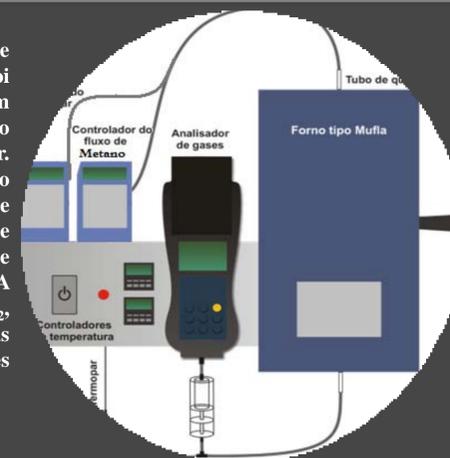
2 A solução do precursor é carregada em uma seringa de 5mL conectada a uma agulha hipodérmica 12-Gauge. A agulha é conectada a uma fonte de alta tensão. A tensão utilizada é de 15kV, aplicada a uma distância de 12cm de um contra-eletródo cilíndrico, recoberto com papel alumínio.



A vazão do fluido que sai da seringa é controlada por uma bomba de infusão, mantida constante e igual a 1,6 mL/h.

3 As fibras obtidas foram tratadas termicamente com taxa de aquecimento de 0,5 C/min até 650 C e mantidas nesta temperatura por 3 horas. O material obtido na forma de um não-tecido foi caracterizado quanto à presença de fases cristalinas por difração de raios X, análise termogravimétrica (TGA), área superficial específica pelo método BET e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

4 Para a medida da atividade catalítica deste material foi utilizado um forno mufla com um tubo de quartzo montado verticalmente em seu interior. Dentro deste tubo foi adicionado o catalisador (0,25g) e um fluxo de metano (99,995% de pureza) de 0,1L/min e ar sintético (20%  $O_2$  e 80%  $N_2$ ) de 0,9L/min. A quantidade dos gases  $CxHy$ ,  $O_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $NO$ ,  $NO_x$  foram medidas através de um analisador de gases portátil.



## RESULTADOS & DISCUSSÕES

A morfologia das fibras foi examinada utilizando-se o microscópio eletrônico de varredura (MEV).

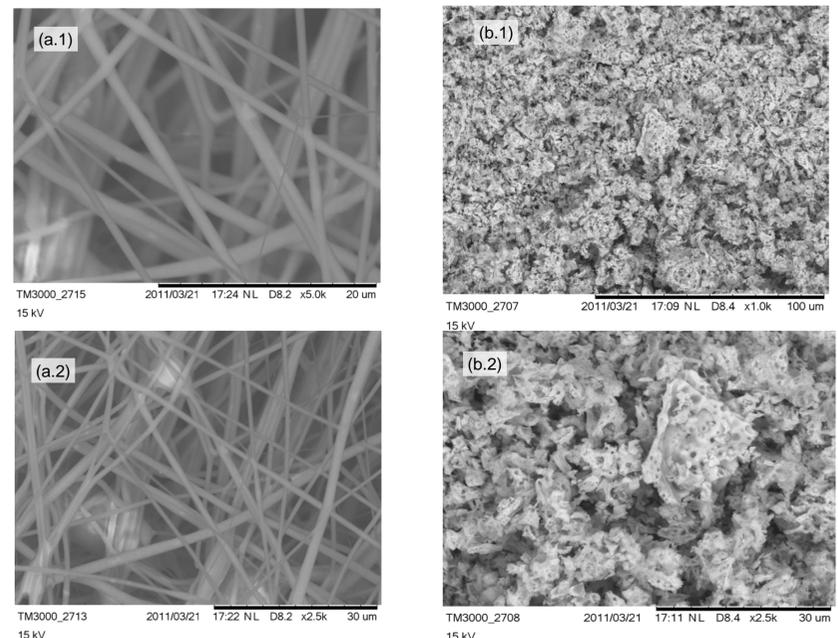


Figura 1 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) fibras obtidas por *electrospinning*: (a) Antes tratamento térmico; (b) Após tratamento térmico 650 C.

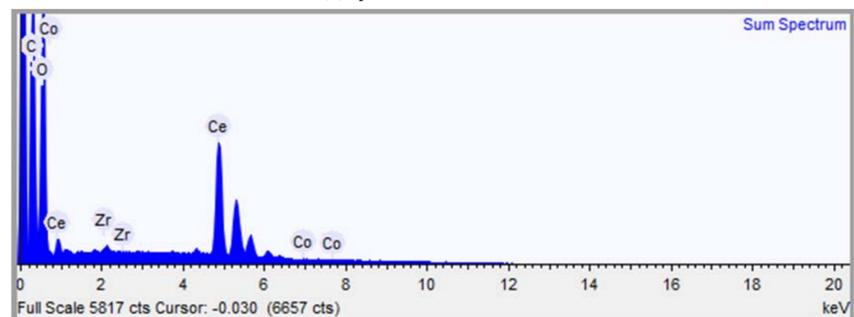


Figura 2 – EDS das fibras obtidas por *electrospinning*.

O diâmetro médio das fibras é de 100 nm após tratamento térmico. Se comparados os diâmetros antes e após o tratamento térmico há uma redução do diâmetro das fibras causada principalmente pela perda de compostos orgânicos durante o tratamento térmico. A área superficial específica média determinada por BET das fibras tratadas termicamente a 650 C foi de 35,56 m<sup>2</sup>/g.

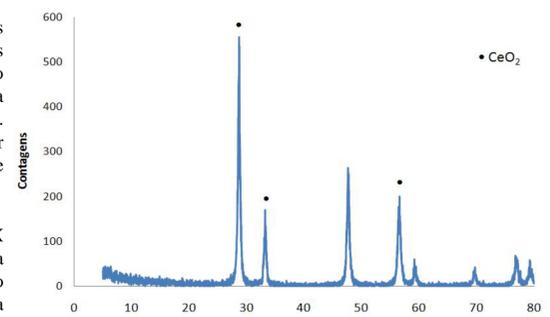


Figura 3 – Difratoograma de raios X das fibras obtidas por *electrospinning* após tratamento térmico 650 C

A Figura 3 apresenta a análise de difração de raios X (DRX) das fibras após tratamento térmico realizado a 650 C. Em todas as formulações, independente do teor de cobalto adicionado, percebe-se apenas a presença da fase óxido de cério. A presença de fases contendo cobalto não foi detectada devido a limitações da técnica de difração de raios X.

A decomposição térmica das fibras foi acompanhada por análise térmica, como mostra a Figura 4.

A curva de TGA apresenta uma contínua perda de massa da amostra até aproximadamente 300 C. Desta perda, aproximadamente 1,5% é causada, provavelmente, pela perda de água de hidratação presente na estrutura da fibra. Acima desta temperatura, não há outras perdas significativas de massa. Isto sugere que o tratamento térmico realizado a 650 C foi suficiente para eliminar todos os compostos orgânicos e voláteis (PVB, álcool e nitratos).

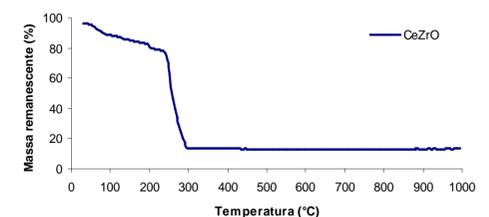


Figura 3 – Análise térmica das fibras contendo cério/zircônio e PVB após tratamento térmico.

A Figura 5 representa um diagrama do ensaio de combustão catalítica em presença do catalisador CeZrO puro e contendo (0,25%, 0,5% e 1%) de cobalto. A figura mostra o grau de conversão de metano durante a reação a diferentes temperaturas. Na presença de aproximadamente 0,20 g das fibras sintetizadas por *electrospinning*, contendo óxido de cério/zircônio e 0,5% cobalto houve o início do processo de combustão a partir de 525 C, quando se observa um salto na temperatura da reação, um decréscimo da quantidade de  $CxHy$  e  $O_2$  e um aumento nas quantidades de  $CO_2$ .

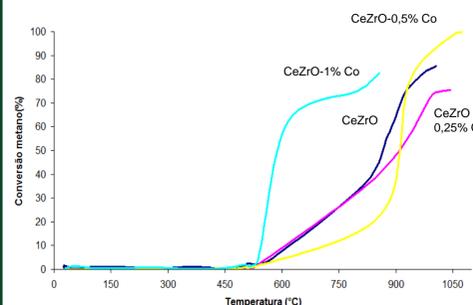


Tabela 1 – Tabela comparativa dos ensaios de combustão catalítica do metano na presença dos catalisadores obtidos.

Catalisador	Temperatura de ignição	ASS	Consumo de metano
CeZrO	509 C	35.646 m <sup>2</sup> /g	80,47%
CeZrO-0,25%Co	522 C	29.596 m <sup>2</sup> /g	75,52%
CeZrO-0,5%Co	529 C	26.495 m <sup>2</sup> /g	100%
CeZrO-1%Co	536 C	20.384 m <sup>2</sup> /g	74,57%

Figura 5 – Conversão de metano durante a combustão catalítica.

Variando-se as concentrações de cobalto observa-se, em geral, um aumento na temperatura de ignição, indicando uma perda de atividade do catalisador para a reação com metano, porém na amostra com cobalto 0,5% sua atividade catalítica chegou a 100% de consumo de metano, garantindo assim o melhor desempenho. Nas amostras contendo 1,0 e 0,25% de cobalto, o início da reação ocorreu a 536 e 522 C, respectivamente. A amostra de cério/zircônio sem dopante apresentou a menor temperatura de ignição 509 C mas a conversão atingiu apenas 85%.

## CONCLUSÕES

Fibras de óxido de cério/zircônio e cobalto foram obtidas através da técnica de *electrospinning*. As imagens de MEV apresentam fibras orientadas aleatoriamente sob o substrato.

A atividade catalítica das fibras foi significativa. Na ausência dos catalisadores até a temperatura de 600 C não houve a reação de combustão da mistura metano e ar para as vazões de gases utilizadas. Na presença do catalisador, a reação de combustão iniciou em torno de 520 C, com o consumo de metano e oxigênio e a formação de CO e  $CO_2$ . Não se detectou a formação de NO e  $NO_x$  na presença do catalisador.