

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de  
Materiais – PPGE3M

**Síntese por *electrospinning* e caracterização microestrutural de fibras de óxido  
de cério dopadas com cobre para combustão catalítica de metano**

André César Tabarelli

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Porto Alegre- RS

2012

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e  
de Materiais – PPGE3M

**Síntese por *electrospinning* e caracterização microestrutural de fibras de óxido de cério dopadas com cobre para combustão catalítica de metano**

André César Tabarelli

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Porto Alegre - RS

2012

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, na área de concentração Ciência e Tecnologia de Materiais e aprovada em sua forma final, pelos orientadores e pela banca examinadora do curso de pós-graduação.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann  
Co-orientadora: Prof. Dra. Annelise Kopp Alves

Banca Examinadora:

Dra. Célia de Fraga Malfatti  
Dr. Fernando Marcelo Pereira  
Dra. Tânia Maria Hubert Ribeiro

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker  
Coordenador do PPGE3M

*Dedico este trabalho aos meus pais e a minha esposa Taiane.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a todas as pessoas que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho, em especial:

Ao Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann, pela oportunidade, excelente orientação, ensinamentos e amizade.

A Prof. Dra. Annelise Kopp Alves, pela qualidade da co-orientação, pelos seus ensinamentos, opiniões e amizade.

Ao amigo e professor Miguel Antonio Pelizan, que sempre me incentivou em busca da carreira acadêmica.

A meus pais Irineu e Zuleica Tabarelli e minhas irmãs Liane e Aline Tabarelli, pelo apoio e incentivo.

A minha esposa Taiane que sempre me ajudou e incentivou para vencer essa etapa.

A Patrícia Cavalcante Justino, pela ajuda e dedicação.

Aos colegas do LACER que tenham colaborado de alguma forma para que este trabalho se tornasse realidade.

Aos funcionários e professores do PPGE3M.

Aos professores componentes da banca examinadora.

A Agência Nacional do Petróleo (ANP) pelo apoio financeiro.

# SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
2	OBJETIVOS.....	4
2.1	Objetivos Específicos .....	4
3	LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA .....	5
4	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	6
4.1	<i>Electrospinning</i> .....	6
4.1.1	Parâmetros do processo - Morfologia no <i>Electrospinning</i> .....	9
4.1.2	Propriedades da solução– Viscosidade .....	10
4.1.3	Propriedades da solução –Tensão superficial.....	10
4.1.4	Propriedades da solução – Condutividade elétrica. ....	11
4.1.5	Condições operacionais – Voltagem aplicada.....	11
4.1.6	Condições operacionais – Fluxo da solução.....	11
4.1.7	Condições operacionais – Distância entre o capilar e o coletor .....	12
4.1.8	Condições ambientais .....	12
4.2	<i>Electrospinning</i> de materiais cerâmicos.....	13
4.3	Combustão de Hidrocarbonetos .....	14
4.4	Fundamentos de catalisadores e catálise .....	16
4.4.1	Catalisadores de três vias.....	18
4.4.2	Combustão Catalítica .....	19
4.4.3	Óxido de cério .....	20
4.4.4	Catalisadores de cério aplicados em combustão .....	22
5	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	24
5.1	Materiais.....	24
5.2	Metodologia.....	24
5.2.1	Obtenção das fibras.....	25
5.2.2	Caracterização .....	26
5.2.2.1	Análise da morfologia.....	26
5.2.2.2	Análise térmica .....	26
5.2.2.3	Análise área superficial específica. ....	27
5.2.2.4	Presença de grupos funcionais. ....	27
5.2.2.5	Identificação das fases cristalinas .....	27
5.2.2.6	Determinação da atividade catalítica.....	27
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	30
7	CONCLUSÕES.....	44

8	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	46
9	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	47

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 4.1. Esquema de montagem de um sistema de <i>electrospinning</i> . .....	7
Figura 4.2. Relação entre a mudança dos jatos emitidos pela ponta da agulha e o potencial elétrico crescente. ....	8
Figura 4.3. Formação de contas em nanofibras .....	13
Figura 4.4. Estrutura fluorita do óxido de cério. ....	21
Figura 5.1. Fluxograma do trabalho experimental. ....	25
Figura 5.2. Equipamento para análise de atividade catalítica. ....	28
Figura 6.1. Imagem obtida por MEV de fibras de céria dopadas com cobre, antes do tratamento térmico: distância 130 mm e capilar 1,0 mm (Amostra 10-13). ....	30
Figura 6.2. Imagem obtida por MEV de fibras de céria dopadas com cobre, antes do tratamento térmico: distância 130 mm e capilar 1,2 mm (Amostra 12-13). ....	30
Figura 6.3. –Imagem obtida por MEV de fibras de céria dopadas com cobre, antes do tratamento térmico: distância 100 mm e capilar 1,0 mm (Amostra 10-10). ....	31
Figura 6.4. Imagem obtida por MEV de fibras de céria dopadas com cobre, antes do tratamento térmico, empregando uma distância do coletor de 100 mm e capilar 1,2 (Amostra 12-10). ....	31
Figura 6.5. Curvas termogravimétricas das fibras obtidas por <i>electrospinning</i> . ....	32
Figura 6.6. Derivadas das curvas termogravimétricas (DTG) das fibras obtidas por <i>electrospinning</i> . ....	33
Figura 6.7. Imagem obtida por MEV de fibras de céria dopadas com cobre, após o tratamento térmico: distância 130 mm e capilar 1,0 mm (Amostra 10-13). ....	34
Figura 6.8. Imagem obtida por MEV de fibras de céria dopadas com cobre, após o tratamento térmico: distância 130 mm e capilar 1,2 mm (Amostra 12-13). ....	34
Figura 6.9. Imagem obtida por MEV de fibras de céria dopadas com cobre, após o tratamento térmico: distância 100 mm e capilar 1,0 mm (Amostra 10-10). ....	35
Figura 6.10. Imagem obtida por MEV de fibras de céria dopadas com cobre, após o tratamento térmico: distância 100 mm e capilar 1,2 mm (Amostra 12-10). ....	35
Figura 6.11. Espectro FTIR das fibras tratamento térmico a 600 °C. ....	37
Figura 6.12. Difratoograma de raios X típico das fibras obtidas por <i>electrospinning</i> contendo 0,05% de cobre após tratamento térmico de 600°C. ....	38



Figura 6.13. Concentração dos gases reagentes e produzidos durante a queima de metano sem o uso de catalisador.....	39
Figura 6.14. Consumo dos gases reagentes (CH <sub>4</sub> e O <sub>2</sub> ) e quantidade de CO <sub>2</sub> gerada na combustão de Metano utilizando como catalisador a amostra 10-13 (distância do coletor - 130mm e capilar - 1,0 mm).....	40
Figura 6.15. Consumo dos gases reagentes (CH <sub>4</sub> e O <sub>2</sub> ) e quantidade de CO <sub>2</sub> gerada na combustão de metano utilizando como catalisador a amostra 12-13 (distância do coletor – 130mm e capilar - 1,2 mm).....	40
Figura 6.16. Consumo dos gases reagentes (CH <sub>4</sub> e O <sub>2</sub> ) e quantidade de CO <sub>2</sub> gerada na combustão de metano utilizando como catalisador a amostra 10-10 (distância do coletor – 100mm e capilar - 1,0 mm).....	41
Figura 6.17. Consumo dos gases reagentes (CH <sub>4</sub> e O <sub>2</sub> ) e quantidade de CO <sub>2</sub> gerada na combustão de metano utilizando como catalisador a amostra 12-10 (distância do coletor – 100mm e capilar - 1,2 mm).....	41

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 4.1. Relação estequiométrica dos combustíveis. ....	16
Tabela 5.1. Materiais utilizados e sua função.....	24
Tabela 5.2. Parâmetros utilizados na obtenção de fibras com diferentes morfologias. .....	26
Tabela 5.3. Especificação dos gases utilizados durante reação de combustão.....	28
Tabela 6.1. Diâmetro das fibras, antes do tratamento térmico.....	32
Tabela 6.2. Área superficial específica das amostras tratadas termicamente a 600°C obtidas de nitrato de cério dopadas com cobre, antes da reação de combustão.....	36
Tabela 6.3. Temperatura de ignição, conversão e máxima temperatura atingida durante o ensaio de combustão, das fibras de óxido de cério dopadas com cobre, tratadas termicamente a 600°C.....	42
Tabela 6.4. Área superficial específica das amostras antes e depois da reação de combustão.....	43

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

$\theta$	Ângulo de incidência do feixe de raios X
$\lambda$	Comprimento de onda da radiação eletromagnética
$\varnothing_i$	Diâmetro interno
Nm	Nanômetro
wt%	Porcentagem em peso
ASE	Área superficial específica
ATG	Análise termogravimétrica
BET	Análise de medida para área superficial
CFC	Cúbico de face centrada
CTV	Catalisador de três vias
CWO	Oxidação catalítica úmida
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho
GNV	Gás natural veicular
KV	Kilovolt
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
OSC	Capacidade de armazenamento de oxigênio
PEO	Óxido de polietileno
PPM	Partes por milhão
PVB	Polivinilbutiral
PVP	Polivinilpirrolidona
THC	Conteúdo total de hidrocarbonetos
TOF	Frequência de reação

## RESUMO

Neste trabalho, objetivou-se produzir catalisadores a partir de fibras cerâmicas de óxido de cério (céria) usando o método de *electrospinning* e o estudo da influência de diferentes morfologias dos produtos formados na reação de combustão catalítica do metano. No processo experimental, foi preparada uma solução com os precursores nitrato de cério hexahidratado e acetato de cobre em álcool etílico e uma solução de PVB – polivinilbutiral na concentração 10% em álcool etílico. Para a produção das fibras, variaram-se parâmetros tais como distância de 100mm e 130mm entre os eletrodos e diâmetro externo dos capilares de 1,0 e 1,2mm, com a intenção de variar a morfologia das fibras obtidas. A voltagem do equipamento foi ajustada em 13,5kV e vazão da solução fixada em 0,8ml/h. As fibras foram calcinadas a 600°C com taxa de aquecimento de 1,4°C/min., por 15 minutos. A caracterização das fibras foi feita por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise termogravimétrica (ATG) e determinação da área superficial utilizando o método Brunauer-Emmet-Teller (BET). Antes do tratamento térmico, as fibras possuíam diâmetros entre 0,29 a 0,63µm. Após esse tratamento, observou-se uma redução de aproximadamente 40% no diâmetro da fibra. A área superficial específica das fibras após o tratamento térmico variou entre 14,0 a 34,5 m<sup>2</sup>/g. Os ensaios catalíticos mostraram que as fibras possuem atividade catalítica, reduzindo a emissão de CO e NOx.

## ABSTRACT

This study aimed to produce catalysts from cerium oxide fibers using the electrospinning method and evaluate the influence of different morphologies of the obtained products in the catalytic activity during the combustion of methane. In the experimental procedure, a solution was prepared using as precursors cerium nitrate hexahydrate, copper acetate, ethanol and a solution of polyvinylbutyral (10 wt% in ethanol). With the intention of varying the morphology of the fibers two parameters of the electrospinning process was changed: the distance between the electrodes (100 and 130mm) and the capillary diameter (1.0 and 1.2 mm). During the electrospinning process the voltage was set to 13.5 kV and the solution flow rate was set to 0.8 mL/h. The obtained fibers were heat treated at 600 °C with a heating rate of 1.4 °C/min for 15 minutes. Fiber characterization was performed using scanning electron microscopy (SEM), thermogravimetric analysis (TGA) and the specific surface area was determined using the Brunauer-Emmett-Teller (BET) method. Before the heat treatment the fibers had diameters between 0.29 to 0.63  $\mu\text{m}$ . After the treatment, there was an approximately 40% reduction in fiber diameter. The specific surface area of the fibers after heat treatment ranged from 14.0 to 34.5  $\text{m}^2/\text{g}$ . The catalytic tests showed that the fibers have good catalytic activity, reducing the emission of CO and NO<sub>x</sub> during the combustion of methane.

# 1 INTRODUÇÃO

O estudo da combustão catalítica do metano intensificou-se nos últimos anos em vista da sua aplicação na área de controle ambiental, podendo minimizar a emissão de poluentes prejudiciais ao meio ambiente. O metano é o principal constituinte do gás natural e tem sido largamente empregado como fonte de energia para automóveis, usinas termoelétricas entre outros. Durante sua combustão, são gerados alguns poluentes atmosféricos como CO, NO<sub>x</sub>, CH<sub>4</sub> residual. A presença destes poluentes na atmosfera vem atingindo níveis cada vez mais elevados o que gera a necessidade de eliminá-los ou ao menos reduzi-los na atmosfera<sup>(1)</sup>. O emprego de catalisadores é um dos principais meios de controle dessas emissões, pois decompõe esses gases contaminantes, diminuindo a energia de ativação da reação de combustão<sup>(2)</sup>.

Uma alternativa economicamente viável é o uso de catalisadores de metais de transição e seus óxidos. Dados na literatura relatam estudos relacionados à síntese de catalisadores e técnicas de preparo que visam o uso de materiais nanoestruturados com grande potencial tecnológico e industrial<sup>(3)</sup>. Materiais em dimensões nanométricas têm grande aplicabilidade devido à possibilidade de obtenção de diversas morfologias e geometrias por meio de manipulação.

Experimentos iniciais para a produção de nanofibras cerâmicas foram realizados por Larsen *et al.* que combinaram a técnica de *electrospinning* com o método sol-gel. Nesses experimentos, eles conseguiram produzir nanofibras a partir de óxidos inorgânicos e materiais híbridos<sup>(4)</sup>.

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

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

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

O metal cobre tem sido investigado na dopagem do CeO<sub>2</sub> para intensificar a oxidação de CO, hidrocarbonetos saturados e redução de NO com CO<sup>(8)</sup>. Apesar do cobre ser utilizado algumas vezes como catalisador comercial, este metal tem sido estudado suportado em outros materiais, pois apresenta algumas desvantagens como a baixa estabilidade térmica em temperaturas superiores a 300°C. Além disso, o processo de redução é altamente exotérmico, a desativação é irreversível quando exposto à água<sup>(9)</sup>.

A técnica *electrospinning* descreve uma classe de fibras formadas por forças eletrostáticas. Para obtenção das fibras de óxido de cério dopadas com cobre, a técnica de *electrospinning* apresenta-se bastante interessante, pois permite o controle sobre a morfologia das fibras a partir das condições apropriadas de processamento. A força eletrostática complementa ou substitui as forças mecânicas convencionais como forças pneumáticas e hidrostáticas e é utilizada para formar o jato e reduzir o tamanho das fibras ou gotas. Esse método de formação de fios é utilizado na produção de fibras poliméricas, compósitos e cerâmicos, porém poucas são as investigações sistemáticas sobre a produção de fibras cerâmicas e a influência dos diversos parâmetros críticos quanto à sua fabricação e propriedades<sup>(3,10)</sup>.

O processo de *electrospinning*, de maneira geral, ocorre a partir de um capilar carregado eletricamente cuja ponta - um jato único de fluido - é submetida a cargas de repulsão radiais que ocasionam sua divisão em pequenos filamentos. Estes múltiplos e minúsculos filamentos dão origem a fibras de diâmetros reduzidos ao atingirem o pólo elétrico oposto<sup>(7)</sup>. Essa técnica utiliza campos elétricos de alta

tensão (5-50KV) e baixa corrente (0,5 -1 $\mu$ A) para produção de fibras de não-tecido<sup>(10)</sup>.

Durante o estiramento do jato polimérico, são observados que alguns parâmetros podem modificar a morfologia das fibras eletrofiadas. Dentre esses, cita-se: as propriedades intrínsecas da solução (como viscosidade, concentração e massa molecular do polímero, condutividade elétrica, constante dielétrica, elasticidade e tensão superficial); as condições operacionais (como voltagem aplicada, fluxo do fluido, diâmetro do capilar e distância entre o capilar e o coletor) e; as condições ambientais (como temperatura, umidade e pressão atmosférica)<sup>(11)</sup>.

A obtenção de fibras por *electrospinning* para a aplicação na catálise da combustão do gás metano leva a necessidade de investigar a influência dos parâmetros de síntese (como a distância dos eletrodos e o diâmetro do capilar) e sua relação com as características das fibras (em especial, sua morfologia) que determinam sua atividade catalítica na reação de combustão. É nesse contexto que se insere este trabalho.



## 2 OBJETIVOS

Neste trabalho, objetivou-se produzir fibras de óxido de cério com diferentes microestruturas utilizando o método *electrospinning* e correlacionar as estruturas formadas à atividade catalítica.

### 2.1 Objetivos Específicos

Para a obtenção do objetivo proposto, foi necessário atingir os seguintes objetivos específicos:

- Estudar a produção de fibras utilizando a técnica de *electrospinning*, avaliando a influência de variáveis como distância entre os eletrodos e o diâmetro do capilar na produção de fibras com diferentes morfologias;
- Tratamento térmico das fibras obtidas, a fim de remover o veículo polimérico utilizado para formação da fibra, e formação da fase cerâmica desejada;
- Caracterização morfológica das fibras obtidas;
- Avaliar a influência das diferentes morfologias na atividade catalítica das fibras durante a reação de combustão de metano.

### 3 LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA

Para a correta avaliação dos resultados obtidos neste trabalho de pesquisa, devem ser consideradas as seguintes limitações experimentais:

- Durante a síntese do sistema polimérico precursor não foi levado em consideração o tempo de envelhecimento da solução nem foi considerada, portanto, sua influência no processamento;
- No processamento por *electrospinning*, eventuais variações ambientais de temperatura e umidade foram desconsideradas;
- Tendo em vista que os ensaios realizados para a caracterização possuem erros inerentes às próprias técnicas utilizadas, deve-se considerar os valores obtidos preferencialmente de forma comparativa, e não em termos absolutos.

## 4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 4.1 *Electrospinning*

A técnica de *electrospinning* é um processo simples e eficaz de produção de fibras com diâmetros que variam entre nanômetros e o micrômetro. Sua descoberta e patente datam de 1934 por Formhals, que também mais tarde aprimorou a técnica, de forma que as dificuldades com relação ao tempo de secagem foram solucionadas com o incremento na distância de trajeto do jato da fibra<sup>(12)</sup>.

Em 1969, Taylor realizou um estudo sobre o formato da gota de polímero que se situa na extremidade do capilar em um equipamento de *electrospinning*. Esse estudo proporcionou um maior entendimento do comportamento de soluções poliméricas ejetadas a partir de um capilar<sup>(13)</sup>. No entanto, a técnica de *electrospinning* ficou esquecida por um longo período de tempo, até que na década de 1990, Reneker *et al.* chamaram a atenção para o termo *electrospinning* como um meio para produção de filamentos contínuos de pequenos diâmetros de aproximadamente de 0,01-10mm<sup>(4,7,14)</sup>.

Segundo Rutledge *et al.*, a técnica *electrospinning* descreve uma classe de fibras formadas por forças eletrostáticas. Esta força complementa ou substitui as forças mecânicas convencionais como forças pneumáticas e hidrostáticas e é utilizada para formar o jato e reduzir o tamanho das fibras ou gotas<sup>(3)</sup>.

A técnica de *electrospinning* utiliza campos de alta tensão (5-60kV) e baixa corrente (0,1-1 $\mu$ A) para produção de fibras de diâmetro reduzido<sup>[4]</sup>, podendo ser descrita simplificada como a deformação que uma gota sofre a partir da ponta do capilar de uma seringa carregada com uma solução polimérica. O conjunto seringa-capilar é colocado em uma bomba de infusão, que controla o fluxo de saída da solução pelo capilar. O capilar é ligado a uma fonte de alta tensão de corrente contínua para elevar o potencial eletrostático do fluido.

O aumento do potencial eletrostático aumenta a carga superficial do líquido. Uma vez que existe um campo elétrico aplicado entre o capilar e o coletor (terra ou potencial zero), uma força elétrica é induzida na gota. Quando as forças elétricas induzidas na gota superam a tensão superficial do líquido forma-se o cone de Taylor (Figura 4.1)<sup>(7)</sup>. Uma maior tensão aplicada leva a um alongamento do cone, até que

no limite máximo de tensão aplicada, um jato é projetado da ponta do capilar em direção ao coletor, depositando-se neste sobre a forma de fibras <sup>(3)</sup>.

Durante o estiramento do jato polimérico, são observadas duas regiões distintas de escoamento, uma região onde o jato é estável, mantendo uma interação entre a superfície do líquido e do campo elétrico externo, e, à medida que o jato se aproxima do coletor aterrado, se observa uma região de jato instável, onde ocorre uma instabilidade de escoamento caracterizada por um movimento similar ao de “chicoteamento”, e onde é observado um aumento do diâmetro à medida que se aproxima do coletor <sup>(3,15)</sup>.

Essas fibras geralmente se depositam na superfície do coletor de forma aleatória, criando uma membrana de microfibras desalinhadas, conforme ilustra a Figura 4.1.

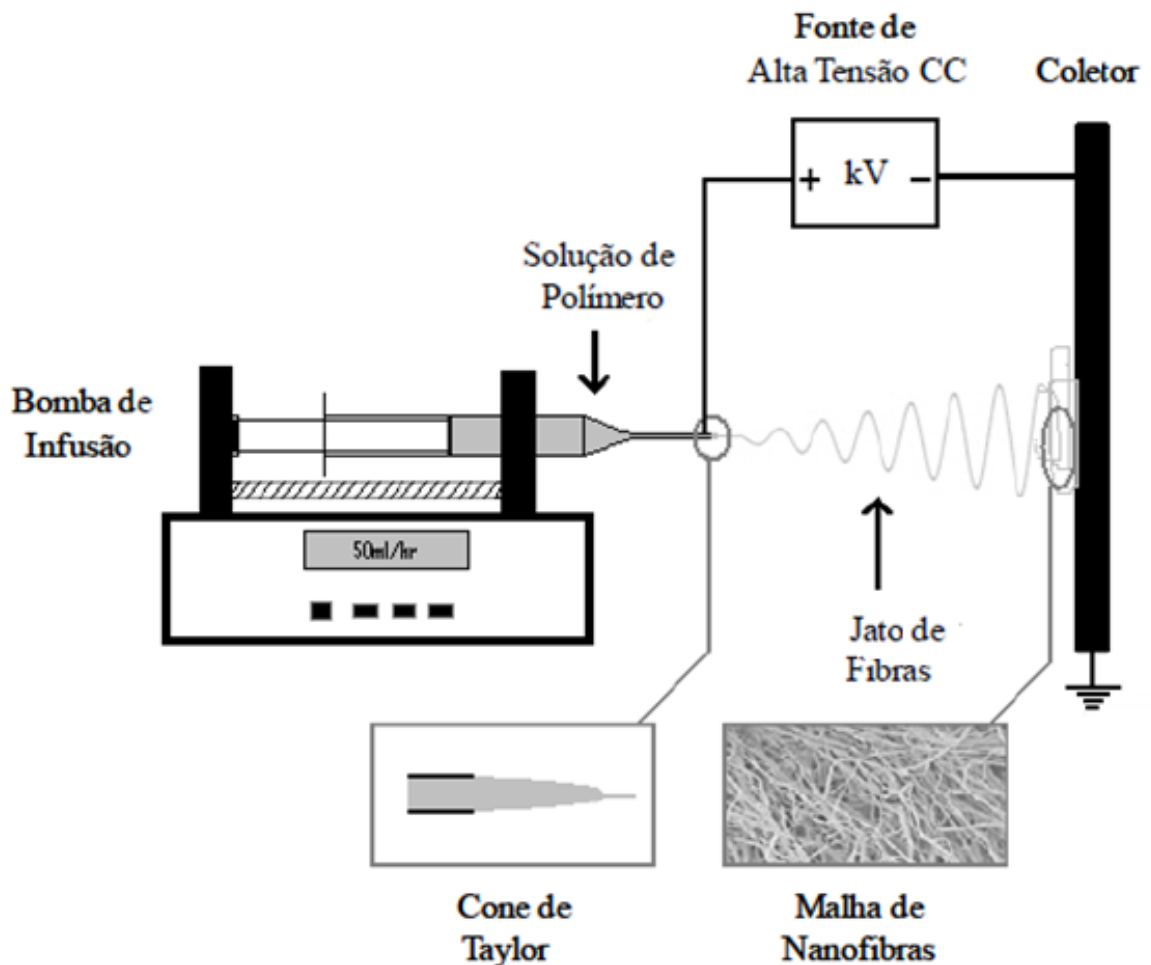


Figura 4.1. Esquema de montagem de um sistema de *electrospinning*<sup>(7)</sup>.

No entanto, recentemente, têm sido desenvolvidas configurações inovadoras do sistema, de modo a obter fibras alinhadas<sup>(16,17)</sup>. Matthews *et al.* demonstraram que com o uso de coletores rotativos, em velocidades menores que 500rpm, as fibras depositavam-se de forma aleatória. Já quando era usado velocidades de até 4500rpm, as fibras depositavam-se de forma alinhada ao longo do eixo do coletor.<sup>[10]</sup>

Deitzel *et al.*<sup>(19)</sup> relataram que a modificação da voltagem aplicada afeta o modo de instabilidade do fluxo mássico alterando o formato do jato e das fibras produzidas. Cloupeau e Prunet-Foch<sup>(20)</sup>, descreveram diferentes modos de jatos que podem surgir quando a diferença de potencial é aplicada ao capilar. Essas variedades de jatos dependem de fatores como distância entre a agulha e o coletor, propriedades da solução, fluxo da solução e do potencial elétrico aplicado. Na Figura 4.2, é ilustrada a relação entre o modo do jato com o potencial elétrico aplicado<sup>(21)</sup>.

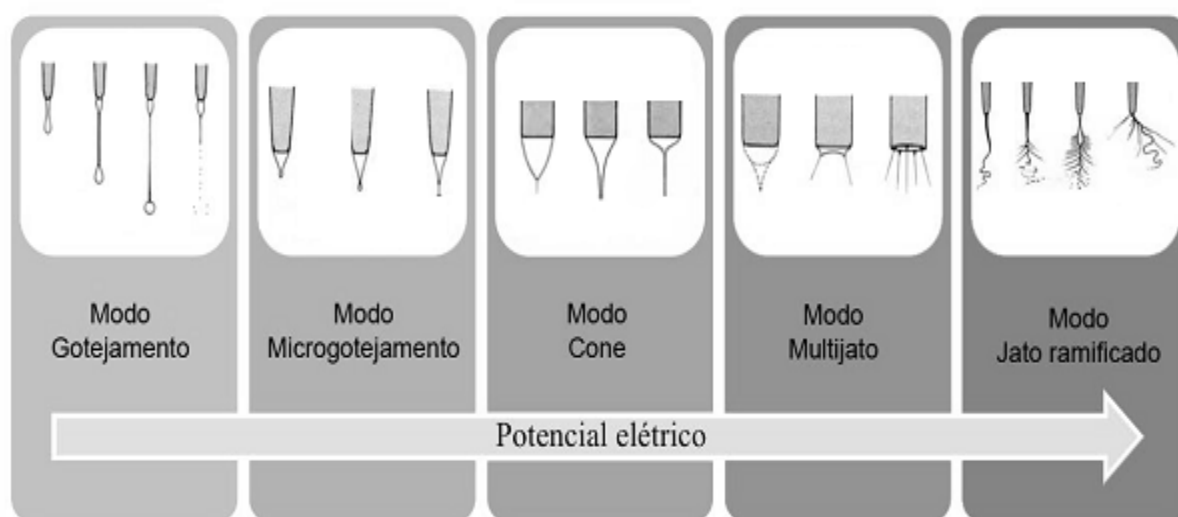


Figura 4.2. Relação entre a mudança dos jatos emitidos pela ponta da agulha e o potencial elétrico crescente<sup>(21)</sup>.

Como observado na Figura 4.2, na ausência de potencial elétrico, há apenas um gotejamento onde a solução flui gota a gota. Aumentando-se o potencial elétrico, inicia-se o modo de microgotejamento. Nesse modo, há um aumento da velocidade de gotejamento e a diminuição do tamanho da gota. Este comportamento se deve ao líquido ser atraído ao coletor aterrado devido à ação do campo elétrico externo, e a tensão superficial é reduzida devido à acumulação de cargas na superfície da gota pendente.

Em maiores potenciais, inicia-se o modo cone Taylor, quando a gota é deformada pelo campo elétrico e assume a forma de um cone estável. Variações do modo cone são observadas se for usado um potencial menor ou maior que o potencial em que o cone se encontra estável.

Uma leve redução no potencial elétrico tornará o modo cone intermitente. Se usado um aumento de potencial, o modo cone se torna instável e mais jatos emergem da superfície do líquido, é o início do chamado modo multijato. O número de jatos aumenta com o aumento de potencial, podendo originar ramificações devido à quantia elevada de cargas elétricas do fluido. Nesse modo, também chamado de ramificado, o jato não possui uma espessura uniforme, sendo emitidos jatos em várias direções <sup>(2, 20)</sup>.

Para Alves<sup>(10)</sup>, esse método de formação de fios é utilizado na produção de fibras poliméricas, compósitos e cerâmicos, porém poucas são as investigações sistemáticas sobre a produção de fibras cerâmicas e a influência dos diversos parâmetros críticos quanto à sua fabricação e propriedades.

#### **4.1.1 Parâmetros do processo - Morfologia no *Electrospinning***

Materiais de dimensões nanométricas têm grande aplicabilidade devido à possibilidade de obtenção de diversas morfologias e geometrias por meio de manipulação.

De acordo com Fong *et al.*<sup>(22)</sup>, as propriedades da solução polimérica (superfície, tensão, viscosidade e condutividade) podem ter efeitos na morfologia das fibras eletrofiadas. Esses parâmetros de sistema dependem da concentração da solução e da natureza do solvente. Os parâmetros como voltagem aplicada, fluxo da solução e distância entre o capilar e o coletor também podem apresentar variação na morfologia da fibra.

Segundo Tan *et al.*<sup>(11)</sup>, os parâmetros que influenciam as nanofibras formadas por *electrospinning* podem ser divididos em três grupos:

a) Propriedades Intrínsecas da solução, como viscosidade, concentração e massa molecular do polímero, condutividade elétrica, constante dielétrica, elasticidade e tensão superficial.

b) Condições operacionais, como voltagem aplicada, fluxo do fluido, diâmetro do capilar e distância entre o capilar e o coletor.

c) Condições ambientais, como temperatura, umidade e pressão atmosférica.

#### **4.1.2 Propriedades da solução– Viscosidade**

Para a formação da fibra, a solução polimérica que sai da agulha é estirada até se dirigir para o coletor. Para isso ocorrer, é necessária uma viscosidade suficientemente elevada entre as moléculas do polímero para que não ocorra quebra do filamento.

A viscosidade de uma solução aumenta com o aumento da concentração do polímero e com o aumento de sua massa molecular. Ramakrishna<sup>(23)</sup> diz que à medida que a viscosidade aumenta, a forma adquirida pelo jato da solução passa de gotículas esféricas para gotas mais estiradas até atingir um valor mínimo que suporte o estiramento contínuo, originando um filamento uniforme. Acima desse valor, quando aumentada a concentração da solução, resulta em um acréscimo no diâmetro da fibra, devido a uma maior quantidade de material que passa simultaneamente pela agulha e sofre um estiramento durante a aplicação de uma voltagem. Entretanto, uma viscosidade excessiva dificulta a passagem de solução pela agulha e a própria trajetória do jato até o coletor<sup>(24)</sup>.

#### **4.1.3 Propriedades da solução –Tensão superficial**

A tensão superficial é muito importante no *electrospinning*, já que o processo envolve um grande aumento da área superficial de um material. A tensão superficial resulta do fato das moléculas da superfície do líquido serem atraídas para dentro do líquido uma vez que na interface não são atraídas em todas as direções como as moléculas do interior do líquido. No entanto, tal atração não ocorre com as moléculas que se encontram na superfície de um líquido, originando desse modo um excesso de energia associado a moléculas superficiais, o qual se traduz na existência de tensão superficial.

Quando se tem uma tensão superficial elevada, esta promove a redução da superfície de contato da solução com o ar o que origina no processo um aumento de diâmetro das fibras ou a formação de agregados externos <sup>(23)</sup>.

#### **4.1.4 Propriedades da solução – Condutividade elétrica.**

A condutividade da solução polimérica é altamente influenciada pelos íons adicionados que aumentam muito a condutividade da solução. Nos estudos de Zong *et al.*<sup>(24)</sup>, foi identificada a influência da capacidade de transporte de cargas aumentada por sais iônicos com relação à morfologia e diâmetro das fibras formadas. Relatou-se que soluções de PDLA adicionadas com sais tipo  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  e  $\text{NaCl}$ , produziram fibras sem contas, e com um diâmetro relativamente menor.

#### **4.1.5 Condições operacionais – Voltagem aplicada**

Uma diferença de potencial aplicada à solução polimérica causa um estiramento do jato e a formação da fibra. Para cada sistema polímero/solvente, existe um valor mínimo de diferença de potencial a partir do qual ocorre a formação da fibra. A partir desse valor, à medida que se aumenta a voltagem aplicada (diferença de potencial), promove-se um maior estiramento do jato, o que leva à obtenção de fibras de menor diâmetro. Também ocorre um alargamento da distribuição de diâmetro da fibra devido à formação de jatos secundários <sup>(11)</sup>. Nos estudos de Deitzel *et al.*, um aumento da voltagem aplicada modificou o formato da superfície da qual o jato emerge, o que foi associado a defeitos na estrutura das nanofibras<sup>(19)</sup>.

#### **4.1.6 Condições operacionais – Fluxo da solução**

Quando aumentado o fluxo da solução, as fibras apresentam um diâmetro maior, mas se o fluxo tiver um aumento demasiado, ocorre a formação de aglomerados esféricos e fusão das fibras por evaporação incompleta do solvente <sup>(23, 25)</sup>. Da mesma forma, a vazão da solução provoca alterações morfológicas. Foi



observada no estudo de Megelski *et al.*<sup>(26)</sup> que o aumento da vazão provoca um aumento do poro e diâmetro das fibras formadas.

#### **4.1.7 Condições operacionais – Distância entre o capilar e o coletor**

A distância entre o capilar e o coletor é outro fator que altera o diâmetro das fibras, pois o filamento do material viaja pelo campo elétrico ganhando velocidade e reduzindo espessura. Quanto menor o orifício da agulha e quanto maior a tensão utilizada, menor o diâmetro final das nanofibras<sup>(10)</sup>. Doshi e Reneker<sup>(27)</sup> em seus estudos verificaram que as nanofibras de óxido de polietileno (PEO) adquiriam menor espessura com a o aumento da distância entre o capilar e o coletor. Além disso, Bunchko *et al.*<sup>(28)</sup> demonstraram que solventes orgânicos altamente voláteis necessitam de uma menor distância para secagem que soluções aquosas de polímero<sup>(28)</sup>. Para Yang *et al.*<sup>(29)</sup>, o principal efeito do aumento da distância agulha-coletor é a redução da força do campo magnético e têm como consequência os efeitos causados pela diminuição da voltagem aplicada. Esses autores, ao aumentarem a distância entre o capilar e o coletor, não obtiveram melhora na evaporação do solvente na produção de matrizes de óxido de polietileno.

#### **4.1.8 Condições ambientais**

As condições ambientais, como a umidade do ar, pressão atmosférica, gás circulante afetam o processo de produção de fibras por *electrospinning*, pois o mesmo necessita que o solvente evapore antes de atingir o coletor metálico a fim de evitar a formação de contas e depósitos de solução polimérica. Baumgarden observou que num ambiente com umidade relativa do ar maior que 60% não secam devidamente e ficam emaranhadas na superfície do coletor<sup>(7)</sup>.

Sauter<sup>(30)</sup> menciona as contas como o defeito mais comum e difícil de eliminar associado à produção de fibras por *electrospinning*. A Figura 4.3 apresenta imagens de nanofibras com formação de contas verificadas durante o estudo de Sauter<sup>(30)</sup>.

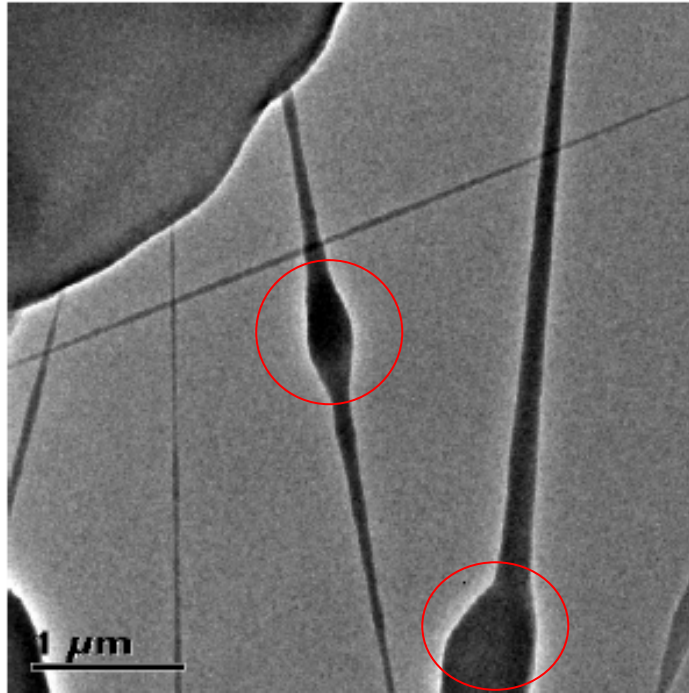


Figura 4.3. Formação de contas (em destaque) em nanofibras <sup>(30)</sup>.

A formação de contas se dá devido às interações soluto-solvente serem menores que as interações solvente-solvente, e as mesmas se concentram em “contas” ao ocorrer a eletrospiação e o solvente evaporar<sup>(31)</sup>.

## 4.2 *Electrospinning* de materiais cerâmicos

Os experimentos iniciais para a produção de nanofibras cerâmicas foram realizados por Larsen *et al.*<sup>(32)</sup>, que combinaram a técnica de *electrospinning* com o método sol-gel. Nesses experimentos, foram produzidas nanofibras a partir de óxidos inorgânicos e materiais híbridos (orgânicos e inorgânicos).

Atualmente, tem havido um grande interesse na fabricação de nanofibras de óxido de metal. Uma grande variedade de fibras sendo produzidas em laboratórios ao redor do mundo, como:  $\text{In}_3\text{O}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$ ,  $\text{BaTiO}_3$  e  $\text{SiO}_2$ . Tendo esses materiais aplicações potenciais variadas em áreas como: energia fotovoltaica, catálise, fotoquímica, sensores e fotônica<sup>(33)</sup>.

Tuttle *et al.*<sup>(33)</sup> menciona que nanofibras de óxido de metal tem frequentemente complicações adicionais, pois a maioria desses materiais necessita de aquecimento para a pirólise do polímero e para formar a estrutura cerâmica cristalina desejada. Sendo assim, taxa de aquecimento e arrefecimento,

temperaturas de recozimento e atmosferas, são também variáveis que devem ser controladas.

Nas suas investigações, as nanofibras obtidas a partir da solução de água-etanol de PVP e acetato de alumínio apresentaram após recozimento a 1200°C suas dimensões significativamente reduzidas, e sua estrutura tornou-se consideravelmente mais frágil e fraca. Essa diminuição da flexibilidade foi atribuída à grande fração de cristalinidade e/ou da reticulação entre as fibras durante o recozimento<sup>(33)</sup>.

No estudo de Qizheng *et al.*<sup>(34)</sup>, para produção de nanofibras compósitas de PVP/Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, a variação de temperatura no tratamento térmico para retirada do polímero resultou na obtenção de diferentes morfologias. Micrografias indicaram que a superfície das nanofibras que era lisa transformou-se em rugosa com o aumento da temperatura e que a 600°C o diâmetro das nanofibras era de 300nm. Já a temperatura de 800°C, o diâmetro foi de 600nm. Porém, em investigações de Alves *et al.*<sup>(10)</sup>, após o tratamento térmico das fibras, ocorreu uma redução de diâmetro de 55%, que foi atribuída à perda de água e materiais orgânicos presentes nas fibras antes da calcinação. Após esse tratamento térmico, as estruturas foram mantidas, porém se tornaram um tecido muito fino e quebradiço.

### 4.3 Combustão de Hidrocarbonetos

A combustão de hidrocarbonetos é muito usada como forma de produção de energia tanto em plantas de geração térmica quanto elétrica. Essa combustão ocorre geralmente em queimadores produzindo chamas difíceis de controlar e que podem chegar a 1950°C, dependendo do combustível utilizado<sup>(7)</sup>.

Durante a combustão, o metano é o gás que apresenta o menor índice de produção de poluentes atmosféricos como CO, NO<sub>x</sub>, CH<sub>4</sub> residual, entre outros<sup>(35)</sup>. Quanto aos gases de exaustão, esses são formados não somente por CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O (produtos da combustão completa), mas também são gerados CO, produzido pela queima incompleta do combustível, hidrocarbonetos não reagidos, material particulado e NO<sub>x</sub>, originado da oxidação do ar em altas temperaturas<sup>(36)</sup>.

Idealmente, em um motor de combustão interna, a queima do combustível deveria ser completa produzindo somente água, dióxido de carbono e nitrogênio

como os principais gases de escape. No entanto, devido à mistura em proporção não ideal dos reagentes (combustível e  $O_2$ ), têm-se a liberação de hidrocarbonetos, monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio e outras substâncias (como, por exemplo, óxidos de enxofre). A emissão destes gases pode alterar o equilíbrio de uma série de espécies químicas na atmosfera <sup>(37)</sup>.

Os óxidos de nitrogênio ( $NO_x=NO+NO_2$ ), destaca-se por contribuir para a formação da chuva ácida, aumento da acidez do solo e da água, além de favorecer o efeito estufa<sup>(37)</sup>. É formado pela oxidação do nitrogênio atmosférico em temperaturas próximas às aquelas geradas na queima de combustíveis ou pela oxidação de outros compostos de nitrogênios presentes no combustível <sup>(38)</sup>.

A presença de óxidos de nitrogênio em resíduos de combustão foi descoberta em meados do século XIX, mas só no final da década de 50 é que começaram as primeiras investigações sobre o processo de geração de  $NO_x$ . Quanto à formação de monóxido de carbono (CO), este foi um dos primeiros resíduos de combustão a ser reconhecido como um agente poluente<sup>(38)</sup>.

A quantidade de poluentes varia de acordo com as condições de operação do motor, mas é predominantemente influenciada pela razão ar-combustível. Quando o motor opera com misturas deficientes em oxigênio, em relação à proporção ideal (condição estequiométrica), as emissões de monóxido de carbono e hidrocarbonetos são mais elevadas, enquanto as de óxidos de nitrogênio são mais baixas, devido à queima incompleta de combustível. Por outro lado, quando a mistura é rica em oxigênio, a combustão é completa e as quantidades de monóxido de carbono e hidrocarbonetos são mais baixas. Neste caso, a emissão de óxidos de nitrogênio é aumentada. Já quando o motor opera em razão estequiométrica, a produção de óxidos de nitrogênio é máxima, porque a temperatura é máxima<sup>(38)</sup>.

Os automóveis modernos controlam por meio de sensores a quantidade de combustível que eles queimam, procurando manter a mistura ar-combustível próxima do ponto de estequiometria, já que em teoria, nessa situação todo combustível será queimado usando todo oxigênio presente na câmara de combustão<sup>(39)</sup>. A Tabela 4.1 mostra a relação estequiométrica dos combustíveis mais comuns.

Tabela 4.1. Relação estequiométrica de ar com combustíveis<sup>(39)</sup>.

Combustível	Relação estequiométrica massa de ar para cada massa de combustível.
Gasolina	14,7 / 1 kg/kg
Álcool (etanol)	9,0 / 1 kg/kg
Gasolina com 22% de etanol	13,3 / 1 kg/kg
Diesel	15,2 / 1 kg/kg
Metanol	6,4 / 1 kg/kg
Propano	15,6 / 1 kg/kg
Butano	15,4 / 1 kg/kg
Metano	17,2 / 1 kg/kg
Gás Liquefeito de Petróleo (GLP)	15,5 / 1 kg/kg
Querosene	14,5 / 1 kg/kg
Hidrogênio	34,0 / 1 kg/kg
Éter	7,7 / 1 kg/kg

Conforme a Tabela 4.1, o ponto de estequiometria da gasolina é de 14,7/1, significando que para cada grama de gasolina queimada serão utilizados 14,7 gramas de ar. Mas a proporção de ar-combustível varia muito durante o funcionamento do motor, tornando-se às vezes uma mistura pobre em combustível (proporção acima de 14,7) e em outros momentos pode ser uma mistura rica em combustível (proporção abaixo de 14,7) <sup>(39)</sup>.

A presença de poluentes na atmosfera vem atingindo níveis cada vez mais elevados, aumentando a preocupação da sociedade e despertando a necessidade de eliminar ou ao menos reduzir a emissão desses agentes.

#### 4.4 Fundamentos de catalisadores e catálise

Em 1901, Ostwalt definiu um catalisador como uma substância que altera a velocidade de reação, não aparecendo como produto final. É uma substância que sem ser consumida durante a reação, aumenta a sua velocidade, oferecendo à reação química um caminho alternativo, sendo que neste a energia de ativação é menor que no caminho original sem o uso do catalisador. O catalisador é usado em uma etapa inicial da reação química, sendo regenerado na etapa seguinte <sup>(40)</sup>. Sua introdução permite a obtenção de mais hidrocarbonetos à mesma temperatura que as reações sem o uso do catalisador <sup>(41)</sup>.

Na década de cinquenta, a legislação do Estado da Flórida nos EUA impulsionou estudos para empregar catalisadores no controle das emissões automotivas, mas logo se viu que era mais econômico modificar a carburação e ignição do motor do que instalar sistemas conversores. No entanto, no fim da década de sessenta, os padrões de qualidade do ar tornaram-se mais restritivos, sendo necessário o uso de conversores catalíticos para atingir os padrões exigidos<sup>(38)</sup>.

Qualquer composto químico pode apresentar uma ação catalítica sobre uma ou outra circunstância. Na teoria, são considerados catalisadores, somente os materiais que influenciam na velocidade da reação, portanto, calor, luz, eletricidade são excluídos. Entretanto, para cada reação química existe um tipo diferente de catalisador, os mais comuns são: ácidos (que catalisam muitas reações orgânicas); bases; enzimas (produzidas pelos organismos vivos); metais (principalmente os metais de transição) e óxidos metálicos<sup>(42)</sup>.

Catalisadores são utilizados em diversos setores industriais, sendo que em algumas reações sua presença é crucial, como por exemplo: na indústria química para as sínteses do ácido nítrico e sulfúrico; na indústria petroquímica, na síntese de intermediários químicos e poliméricos, na indústria do refino em reações de hidrotratamento e craqueamento catalítico e no combate a poluição ambiental, reduzindo a emissão de poluentes ( $\text{NO}_x$ , CO e hidrocarbonetos) gerados pela indústria e pelos motores a combustão.

Os catalisadores podem ser classificados em função de sua superfície em catalisadores com e sem superfícies definidas. Os catalisadores sem superfície definida são constituídos de um gás ou um líquido (geralmente viscoso); os catalisadores com superfície definida são sólidos, onde a natureza e o valor da área de superfície são características fundamentais da sua atividade, como por exemplo, níquel, alumina, sílica-alumina, etc. A reação catalítica ocorre na superfície do catalisador, sendo altamente dependente da área disponível<sup>(43)</sup>.

Os primeiros sistemas de catalisadores eram constituídos de dois conversores, sendo que o primeiro catalisava a redução de óxidos de nitrogênio para nitrogênio, enquanto o segundo oxidava monóxido de carbono e hidrocarbonetos não carburados a dióxido de carbono. Em 1970, foram propostos conversores que catalisavam ambas as reações simultaneamente, mas eram sistemas de uso limitado, devido a sua estreita faixa de valores de razão ar-combustível exigida para

a carburação. No desenvolvimento de catalisadores, busca-se um sistema capaz de promover altas conversões de monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio e hidrocarbonetos<sup>(38)</sup>.

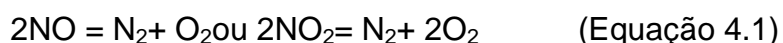
No entanto, a ação do uso de catalisadores na velocidade da reação, pode ser tanto positiva como negativa, sendo chamados no segundo caso de inibidores, já que diminuem a velocidade da reação quando adicionados ao meio. Considera-se também uma inibição, quando uma substância adicionada se combina ao catalisador e o impede de funcionar, tornando-o inativo. Por exemplo, pode ocorrer, quando moléculas estranhas ao processo reacional interagem com os sítios ativos, bloqueando-os do contato com o substrato<sup>(44)</sup>.

#### 4.4.1 Catalisadores de três vias.

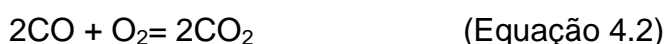
Os catalisadores mais empregados atualmente para purificar os gases de escape dos automóveis são conhecidos como catalisadores do tipo três vias (CTV). Este tipo de catalisador é constituído por vários componentes, dentre os quais se destacam metais nobres (exemplo: platina, paládio e ródio) que atuam como sítio ativo durante as reações de redução; alumina que devido a sua alta área superficial atua como um excelente suporte e óxidos metálicos (ex: óxido de cério, lantânio, níquel zircônio e bário) que têm papel de promotores ou estabilizadores<sup>(45)</sup>.

Os catalisadores de três vias são concebidos para converter simultaneamente poluentes automotivos, como hidrocarbonetos não queimados, monóxido de carbono (CO) e óxidos de nitrogênio (NOx) em dióxido de carbono, água e nitrogênio<sup>(45)</sup>.

Esse tipo de catalisador é um conjunto de dois catalisadores, sendo a primeira parte um catalisador de redução que reduz NO ou NO<sub>2</sub> a N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> conforme a Equação 4.1.



E a segunda parte um catalisador de oxidação que oxida hidrocarbonetos não queimados e monóxido de carbono, oxidando conforme a Equação 4.2<sup>(46)</sup>.



Se a razão ar-combustível for próxima ao valor de estequiometria, o CTV converte os poluentes com eficiência. Fora da estequiometria, o desempenho do catalisador é afetado, resultando numa conversão incompleta de poluentes<sup>(45)</sup>.

Desde o começo do uso de catalisador de três vias, as emissões dos automóveis caíram drasticamente. Entretanto, estudos comprovaram que 80% das emissões de hidrocarbonetos e CO são emitidas nos primeiros dois minutos após a partida do motor. Fato que ocorre, pois o catalisador não funciona abaixo de sua temperatura de operação<sup>(45)</sup>, sendo uma das maiores falhas do CTV. Uma solução é instalar o catalisador, que antes era instalado abaixo do banco do passageiro dianteiro, logo após o coletor de escapamento, para que seja aquecido mais rapidamente<sup>(40)</sup>.

#### **4.4.2 Combustão Catalítica**

A combustão catalítica do metano tem sido estudada nos últimos anos em vista da sua aplicação na área de controle ambiental. O metano é o hidrocarboneto mais difícil de ser oxidado e a reação em fase homogênea ocorre normalmente a temperaturas superiores a 900°C<sup>(42)</sup>. Para minimizar significativamente essas emissões de gases nocivos pode ser feita uma combustão catalítica, processo no qual todo o metano é consumido e apenas água e dióxido de carbono são gerados como produtos da reação<sup>(48)</sup>.

O metano pode ser convertido por meio de duas rotas principais: direta e indireta, onde na rota direta o metano reage com O<sub>2</sub> ou outra espécie oxidante. Nesse caso, as conversões costumam ser muito baixas para aplicações comerciais. A rota indireta envolve duas etapas, primeiro o metano é convertido em gás de síntese (uma mistura de H<sub>2</sub> e CO), que é posteriormente convertido em diversos produtos de maior valor agregado, como metanol, formaldeído e em hidrocarbonetos líquidos mais adequados ao transporte e armazenamento do que a matéria-prima gasosa<sup>(43)</sup>.

A combustão do gás natural e outros hidrocarbonetos, tem sido e continuará por um bom tempo como fonte de energia para automóveis, usinas termoeletricas entre outros. Entretanto, a combustão convencional apresenta como característica temperaturas elevadas com alta geração de NO<sub>x</sub>. Muitas pesquisas têm sido feitas



para desenvolver métodos que permitam diminuir a energia de ativação dessas reações. Uma forma eficiente para isso é utilizar materiais com propriedades catalíticas em misturas com baixo teor de combustível, visto que essas temperaturas dependem principalmente da taxa ar-combustível e do modo operacional, assim como da atividade do catalisador que está sendo usado e suas características físicas.

Para reduzir a energia de ativação do metano é necessário o emprego de catalisadores, entretanto o uso de catalisadores de metal nobre não é adequado à combustão catalítica do metano, pois eles são muito ativos para reação, necessitando de temperaturas razoáveis para atingir 100% de conversão, e pelo fato de possuírem custo elevado e de catalisadores de Pd serem altamente inibidos na presença de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O como produtos de reação<sup>(49)</sup>.

Baldi *et al.* mencionam que os catalisadores de combustão típica são baseados em metais nobres (Pt, Pd) que, no entanto, são caros e tóxicos ao meio ambiente, além de estarem sujeito à desativação por inibição ou sinterização. Já os catalisadores baseados em metais de transição e seus óxidos, apesar de serem menos ativos, são mais estáveis e mais baratos, o que os torna uma alternativa economicamente viável<sup>(50)</sup>.

#### 4.4.3 Óxido de cério

O cério, classificado como lantanídeo, juntamente com o escândio (Sc) e o ítrio (Y) formam a família das terras raras. É o elemento mais abundante das terras raras, quase tão abundante quanto o cobre e o níquel. Apesar disso, ele é encontrado em muitos minerais somente em níveis traço, sendo que as maiores fontes de cério são os minerais bastinasita e monasita que suprem a maior parte da demanda mundial desse elemento<sup>(45)</sup>.

É um elemento muito eletropositivo e suas interações são predominantemente iônicas devido ao baixo potencial de ionização (3,49 kJmol<sup>-1</sup>) para remoção dos três primeiros elétrons. Seu estado de oxidação mais estável é o trivalente, sendo facilmente oxidado a Ce<sup>+4</sup> e tendo instabilidade em ar e água. O cério tetravalente também é estável, sendo o único lantanídeo estável em solução aquosa<sup>(45)</sup>.

Entre os compostos de  $Ce^{+4}$ , o dióxido de cério ( $CeO_2$ ) é o mais estável em virtude da sua estrutura cúbica de face centrada na qual o íon metálico está cercado por oito ânions  $O^{-2}$ , que formam as vértices do cubo. Essa estrutura é do tipo fluorita (Figura 4.4), e confere a esse óxido uma estabilidade maior que o sesquióxido,  $Ce_2O_3$  com o cério trivalente (estrutura hexagonal)<sup>(51)</sup>.

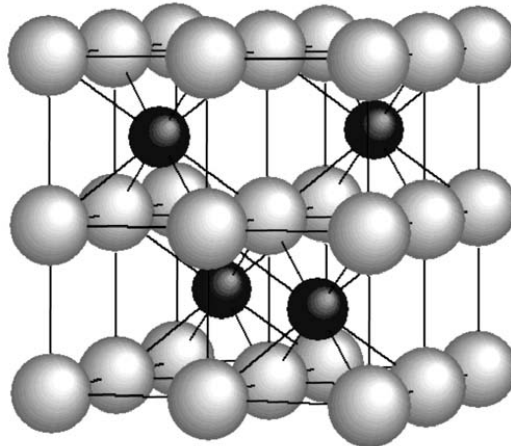


Figura 4.4. Estrutura fluorita do óxido de cério<sup>(52)</sup>.

Os compostos de cério têm enorme potencial para aplicação em diversas vertentes tecnológicas, principalmente devido a algumas de suas propriedades, tais como faixa de potencial redox, alta mobilidade do oxigênio na rede cristalina, alta afinidade por compostos contendo oxigênio, nitrogênio e enxofre. Podem operar numa faixa de temperatura entre 500-700°C contra cerca de 1000°C necessários quando se utilizam eletrólitos tradicionais.

O óxido de cério possui várias aplicações, como: eletrólitos para células de combustível de óxido sólido (devido a sua condução iônica quando impurezas são introduzidas), aditivo óptico, material cosmético, absorvente ultravioleta, bombas de oxigênio, promotor de exaustão automotiva, remoção de fuligem da exaustão de motores a diesel e de compostos orgânicos de águas residuais (oxidação catalítica úmida – CWO)<sup>(45,52,53,54,55)</sup>.

A propriedade redox e a molhabilidade do oxigênio na rede cristalina do cério se explicam pela estrutura cristalina CFC do cério, onde seus íons  $Ce^{+4}$  formam um empacotamento cúbico fechado e todos os sítios tetraédricos são ocupados pelos íons oxigênio. A célula unitária do cério pode ser considerada como de estrutura cúbica

simples (CS) em que as posições de face central e cantos são ocupados por íons de óxido e os cantos alternados são ocupados por íons de  $Ce^{+4}$  <sup>(56)</sup>.

O cério possui alta atividade em reações redox, estabiliza a alumina e na presença de um metal de transição favorece a dispersão metálica. Por ter um tamanho pequeno, o cristal de céria favorece a formação de espécies de oxigênio altamente reativas.

O cério tem sido amplamente usado na fabricação de catalisadores automotivos por sua importante capacidade de armazenar oxigênio e rapidamente transferi-lo para sua superfície, visto que uma maior capacidade de armazenamento de oxigênio num catalisador se traduz geralmente em uma maior eficiência de conversão e resistência ao envelhecimento térmico <sup>(52,57,58)</sup>.

#### **4.4.4 Catalisadores de cério aplicados em combustão**

O cério tem um papel importante em dois processos catalíticos comerciais: catalise de três vias (CTV) e o craqueamento catalítico fluido <sup>(55)</sup>. Nos CTV, uma das principais aplicações do óxido de cério, ele atua como armazenador de oxigênio e como estabilizador térmico e estrutural, ajudando a manter a relação entre os poluentes e oxigênio próxima da estequiometria, para isso, ele fornece oxigênio de sua própria rede cristalina quando a mistura está com falta de oxigênio e quando há excesso de oxigênio a superfície é reoxidada. A presença de óxido de cério também evita que catalisadores de três vias percam a eficiência em altas temperaturas, pois inibe as transições de fase de outros materiais como, por exemplo, o do suporte da alumina <sup>(45,55,59)</sup>.

Alguns autores mencionam que o principal problema do óxido de cério é a perda da capacidade de armazenamento de oxigênio (OSC), devido ao tratamento térmico que provoca a redução da área de superfície. Em vista disso, geralmente se emprega óxido de cério dopado com metais de transição visando aumentar a estabilidade térmica, área superficial, transferência eletrônica durante o processo redox e a taxa de difusão de oxigênio. Quando o cério é dopado por impurezas de íons di ou trivalentes, ocorre a promoção de alta concentração de vacâncias de

oxigênio. A oxidação de CO pelo óxido de cério envolve a participação do oxigênio da rede pelo oxigênio da vacância <sup>(45, 51, 58,60)</sup>.

Cataluña *et al.* concluíram em seus estudos que a oxidação do CO em catalisadores de óxido de cério dopado com cobre apresenta um mecanismo bifuncional no qual o oxigênio é ativado nas vacantes aniônicas na superfície do óxido de cério e o monóxido de carbono adsorve-se sobre o cobre em um estado de oxidação mais alto, favorecido pela presença do óxido de cério. A presença de óxido de cério aumenta a dispersão do cobre, aumentando o número de sítios redutíveis na superfície do catalisador <sup>(51)</sup>.

Nos estudos de Ferreira *et al.*, foram verificadas as diferenças no desempenho de Pt suportado com alumina ou céria-alumina na reforma parcial do metano. Foi descoberto que a presença de céria diminui a densidade de sítios ativos na Pt, mas conduz a uma maior acessibilidade dos sítios ativos para o metano e para a frequência de reação (TOF) para a reforma a vapor de metano <sup>(61)</sup>.

Nos estudos de Ratnasamy *et al.*, foram preparados catalisadores de óxido de cobre suportados em céria, zircônia e céria/zircônia, que foram testados na reação de oxidação preferencial do monóxido de carbono (CO). O catalisador de CuO-CeO<sub>2</sub> exibiu um desempenho significativo na oxidação total do CO, apresentando atividade catalítica superior a dos catalisadores CuO-ZrO<sub>2</sub> e CuO-CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> <sup>(62)</sup>.

## 5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 5.1 Materiais

Os materiais utilizados neste trabalho de pesquisa estão listados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1. Materiais utilizados e sua função.

<b>Materiais</b>	<b>Função</b>	<b>Fabricante</b>
Nitrato de Cério (III) hexahidratado	Precursor	Neon
Acetato de Cobre (II) monohidratado	Precursor	Sigma-Aldrich
Polivinilbutiral (PVB)	Formador de fibra e ajuste da viscosidade	Mowital
Álcool anidro	Diluição	Zeppelin comercial de álcool Ltda.

O nitrato de cério hexahidratado ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) contém o íon cério para a síntese do óxido de cério ( $\text{CeO}_2$  – Céria). De maneira similar, o acetato de cobre (II) monohidratado ( $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{Cu} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) contém o íon cobre, sendo este íon o dopante selecionado.

O polímero PVB (peso molecular 30.000g/mol) é um agente formador de fibras durante o processo de *electrospinning*. Este polímero foi utilizado em solução alcoólica a 10% em peso.

### 5.2 Metodologia

A metodologia aplicada neste trabalho envolve as seguintes etapas principais:

- Obtenção e caracterização de fibras cerâmicas de diferentes morfologias utilizando o processo *electrospinning*;
- Avaliar a atividade catalítica das fibras cerâmicas produzidas por *electrospinning* e correlacionar seu comportamento catalítico com sua morfologia.

No processo experimental, as etapas utilizadas seguem o fluxograma da Figura 5.1.

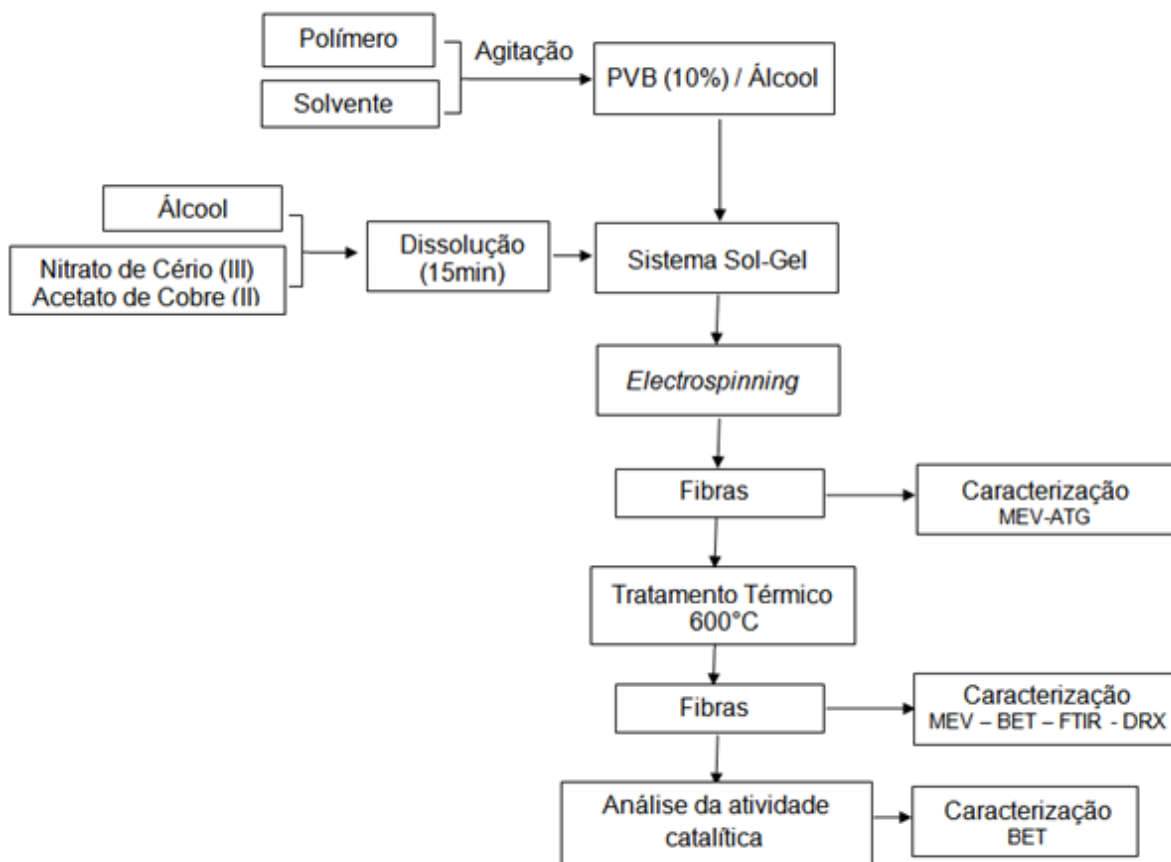


Figura 5.1. Fluxograma do trabalho experimental.

### 5.2.1 Obtenção das fibras

Para obtenção das fibras pelo processo de *electrospinning*, uma solução foi preparada por meio da dissolução de 1,0812g de nitrato de cério hexahidratado (III) e 0,0025g de acetato de cobre monohidratado (II) totalizando 1 mol, em 2mL de álcool etílico anidro, com o auxílio de agitação magnética durante 15 minutos. Após a total dissolução, foram acrescentados 6mL de uma solução alcoólica a 10 % em peso de PVB, seguindo-se de 15 minutos de agitação magnética até completa homogeneização.

Para a produção das fibras, utilizou-se um aparelho de *electrospinning* aplicando-se uma tensão de 13,5 kV e uma vazão de 0,8ml/h. Para a obtenção de diferentes morfologias, variaram-se os parâmetros: distância entre os eletrodos e diâmetro do capilar, conforme descrito na Tabela 5.2.

Após a obtenção das fibras e secagem ao ambiente por 24 horas, o material obtido foi submetido a um tratamento térmico para remoção de resíduos de solvente e do conteúdo orgânico. O tratamento térmico foi realizado em um forno elétrico do tipo mufla, utilizando-se uma taxa de aquecimento de 1,4°C/min até atingir a temperatura de 600°C, mantendo-se essa temperatura por 15 minutos.

Tabela 5.2. Parâmetros utilizados na obtenção de fibras com diferentes morfologias.

<b>Amostras</b>	<b>Diâmetro do capilar (mm)</b>	<b>Distância ao coletor (mm)</b>
<b>10-13</b>	1,0	130
<b>12-13</b>	1,2	130
<b>10-10</b>	1,0	100
<b>12-10</b>	1,2	100

## 5.2.2 Caracterização

As fibras obtidas por *electrospinning* foram caracterizadas utilizando-se análise térmica, análise morfológica, determinação da área superficial, determinação das fases presentes e da presença de grupos funcionais e avaliação da atividade catalítica.

### 5.2.2.1 Análise da morfologia

As fibras obtidas foram analisadas em microscópio eletrônico de varredura (MEV) de bancada, da marca Hitachi modelo TM3000. Com as imagens obtidas por MEV, pode-se analisar o diâmetro das fibras com o auxílio do aplicativo UTHSCSA *Image Tool*.

### 5.2.2.2 Análise térmica

Para a realização da análise termogravimétrica (ATG e DTG), utilizou-se o equipamento Mettler Toledo TGA/SDTA 851e, com o objetivo de identificar a perda de massa por temperatura. As amostras foram aquecidas na faixa de temperatura de

30 a até 1000°C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera de ar sintético.

#### 5.2.2.3 Análise área superficial específica.

Com o objetivo de identificar a área superficial específica (ASE) das fibras obtidas, utilizou-se a técnica de isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>, propostas por Brunauer-Emmet-Teller (BET). Utilizou-se o aparelho Quantachrome Instruments NOVA 1000. As amostras foram previamente preparadas em vácuo a temperatura de 350°C por 1 hora. A determinação da ASE foi realizada antes e após a análise da atividade catalítica.

#### 5.2.2.4 Presença de grupos funcionais.

A presença de grupos funcionais foi determinada após o tratamento térmico das fibras, através da técnica de espectroscopia de infravermelho (FTIR). O equipamento usado foi o Perkin Elmer modelo Spectrum 100.

#### 5.2.2.5 Identificação das fases cristalinas

As fases cristalinas presentes foram identificadas através da análise de difração de raios X, utilizando um equipamento Philips (modelo X'Pert MPD), com radiação CuK $\alpha$  ( $\lambda=1,5418\text{nm}$ ), tensão de 40kV, corrente de 40 mA. Os difratogramas obtidos foram comparados às fichas JCPDS (*Join Cards Pattern Difraction Stand*) através do *software* X'Pert HighScore versão 2.0a.

#### 5.2.2.6 Determinação da atividade catalítica

A atividade catalítica das fibras de óxido de cério dopadas com cobre foi verificada por meio de ensaios de combustão de metano. Esses ensaios foram realizados em um forno elétrico tipo mufla, adaptado para receber um reator tubular de quartzo ( $\varnothing_i = 10\text{mm}$ ) de 650mm de comprimento, com uma esfera central, ( $\varnothing_i = 19\text{mm}$ ) onde é colocada a amostra. Sendo o forno programado para atingir a temperatura de 600°C em 60 minutos, permanecendo nessa temperatura por 5 minutos.



A reação ocorreu com a mistura de gases, descritos na Tabela 5.3, em presença de 200mg do catalisador sintetizado. A temperatura da reação foi acompanhada com o uso de um termopar do tipo K de diâmetro 1,5mm, localizado no interior do tubo de quartzo, diretamente em contato com o catalisador. Os gases resultantes da reação de combustão foram quantificados através da utilização analisador de gases da Eurotron, modelo Ecoline 4000. Um esquema descrevendo o sistema utilizado para avaliação da atividade catalítica está apresentado na Figura 5.2.

Tabela 5.3. Especificação dos gases utilizados durante reação de combustão.

<b>Gás</b>	<b>Especificação</b>	<b>Vazão (mL/min)</b>
Metano	Pureza 99,999%	90
Ar sintético	20± 5% O <sub>2</sub> , 7ppm THC 3ppm de umidade máxima.	900

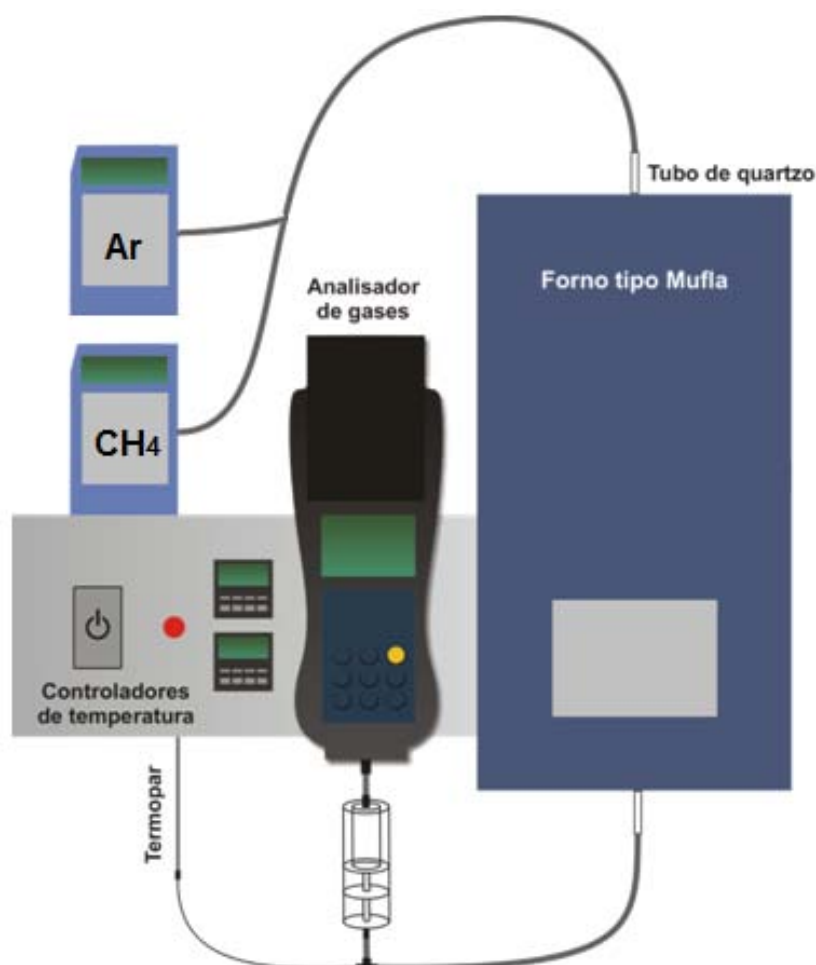


Figura 5.2. Equipamento para análise de atividade catalítica.

A determinação da atividade catalítica seguiu os seguintes procedimentos:

- a) Inserção de 200 mg de catalisador no reator;
- b) Purga do reator durante 10 minutos com de ar sintético super seco;
- c) Ajuste do fluxo da mistura gasosa reativa:90mL/min de CH<sub>4</sub> e 900mL/min de ar sintético;
- d) Ajuste da programação do forno para atingir 600°C em 60minutos com 5 minutos de patamar a 600 °C;
- e) Análise contínua in-line do consumo de metano e dos gases formados (CO, CO<sub>2</sub>, NO e NO<sub>x</sub>) e da temperatura da reação.

O grau de conversão do metano pode ser determinada de acordo com a Equação 5.1.

$$\text{Conversão (\%)} = \frac{[C_xH_y]_{\text{inicial}} - [C_xH_y]_{\text{final}}}{[C_xH_y]_{\text{inicial}}} \times 100 \quad \text{Equação 5.1}$$

Para efeitos comparativos, fez-se necessário um ensaio de combustão sem catalisador, submetendo a mistura gasosa ao aquecimento programado. Neste ensaio, as quantidades dos gases C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>, O<sub>2</sub> mantiveram-se constantes, não sendo detectado a formação de CO, CO<sub>2</sub>, NO e NO<sub>x</sub>.

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Figuras 6.1, 6.2, 6.3 e 6.4 apresentam imagens por microscopia eletrônica de varredura das fibras como obtidas por *electrospinning* a partir da solução polimérica de nitrato de cério dopado com cobre em função da variação dos parâmetros utilizados na produção da fibra.

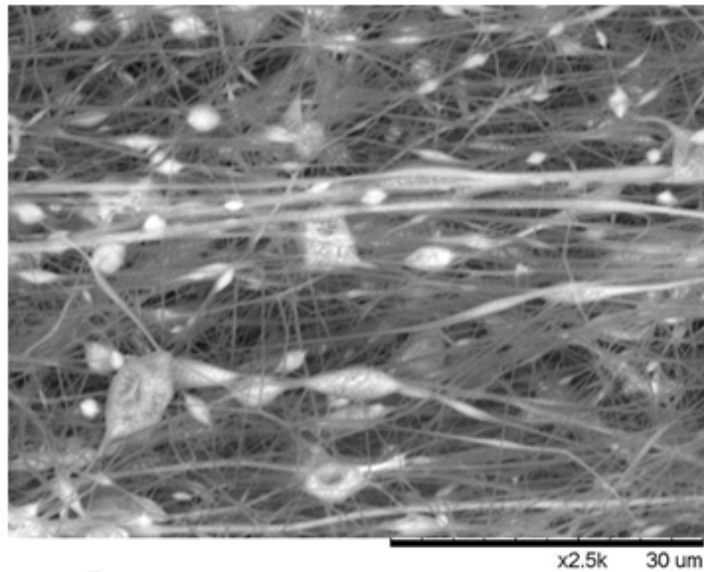


Figura 6.1. Imagem obtida por MEV de fibras de céria dopadas com cobre, antes do tratamento térmico: distância 130 mm e capilar 1,0 mm (Amostra 10-13).

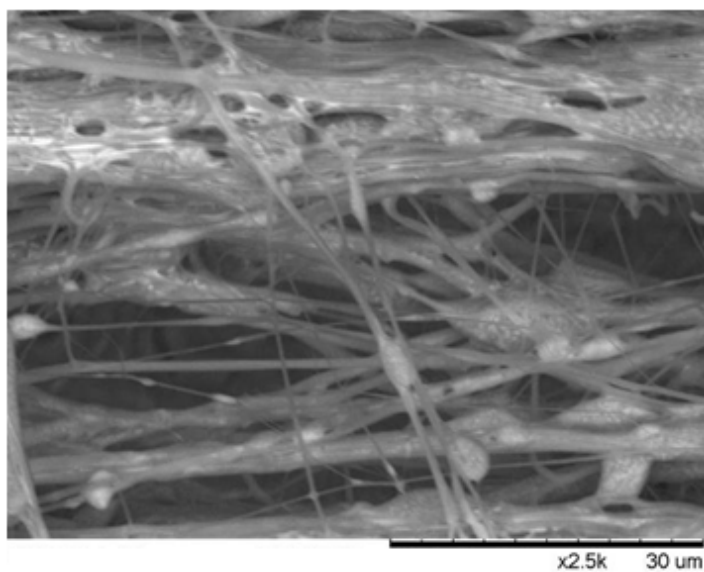


Figura 6.2. Imagem obtida por MEV de fibras de céria dopadas com cobre, antes do tratamento térmico: distância 130 mm e capilar 1,2 mm (Amostra 12-13).

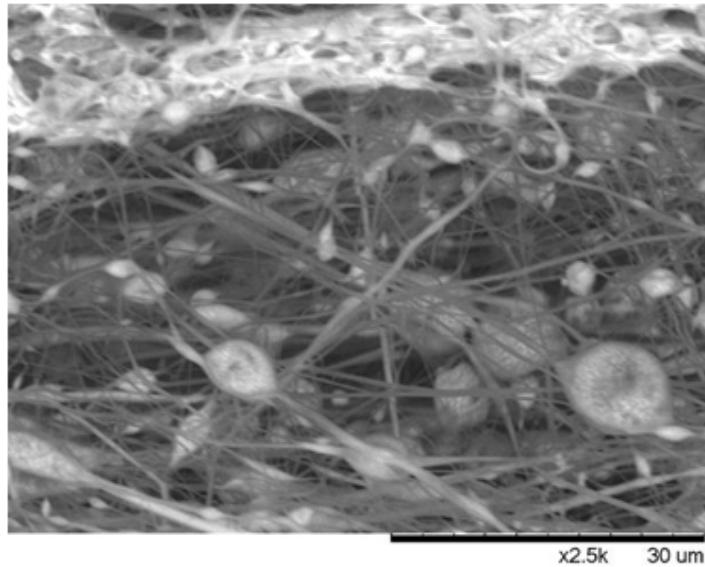


Figura 6.3. –Imagem obtida por MEV de fibras de céria dopadas com cobre, antes do tratamento térmico: distância 100 mm e capilar 1,0 mm (Amostra 10-10).

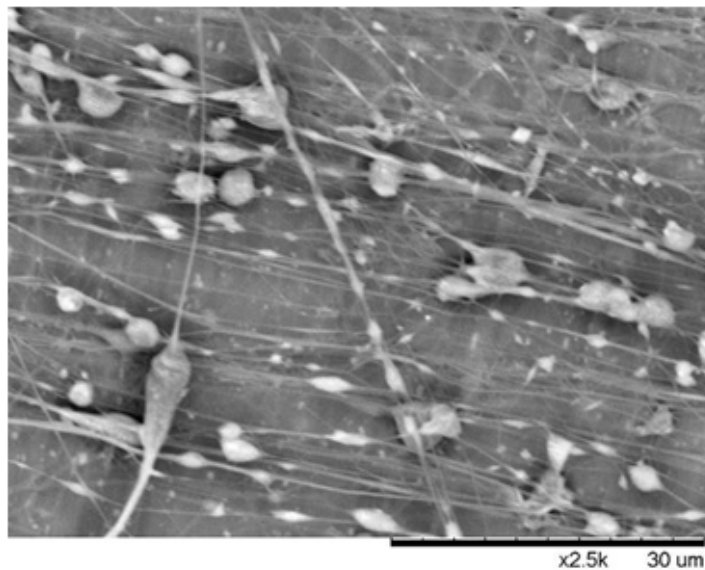


Figura 6.4. Imagem obtida por MEV de fibras de céria dopadas com cobre, antes do tratamento térmico, empregando uma distância do coletor de 100 mm e capilar 1,2 (Amostra 12-10).

Pelas imagens obtidas ao MEV, é possível observar uma variação na morfologia e dimensões das fibras em função dos parâmetros utilizados. Como obtidas, as fibras apresentam formação de contas. Este fato pode ser justificado devido às interações soluto-solvente serem menores que as interações solvente-solvente<sup>(63)</sup>.

A amostra 12-10 (Figura 6.4) apresentou quantidade reduzida de fibra coletada e gotejamento, sendo um sistema pouco eficaz para produção de fibras pelo método *electrospinning*.

A Tabela 6.1 apresenta os valores médios e respectivos desvios padrão dos diâmetros das fibras obtidas. Considerando o desvio padrão, as fibras como obtidas ficaram com diâmetros de mesma ordem de grandeza, em torno de 400 nm.

Tabela 6.1. Diâmetro das fibras, antes do tratamento térmico.

Diâmetro (nm)		
Amostras	Média	Desvio Padrão
10-13	320	0,13
12-13	630	0,36
10-10	450	0,16
12-10	290	0,12

Para obtenção de fibras de cêria dopadas com cobre, fez-se necessário tratar termicamente as fibras obtidas com o intuito de eliminar os veículos orgânicos e desenvolver a cristalinidade do óxido de cêrio. As Figuras 6.5 e 6.6 apresentam os resultados da análise térmica das fibras contendo nitrato de cêrio (III) e acetato de cobre (II), respectivamente, como obtidas por *electrospinning*.

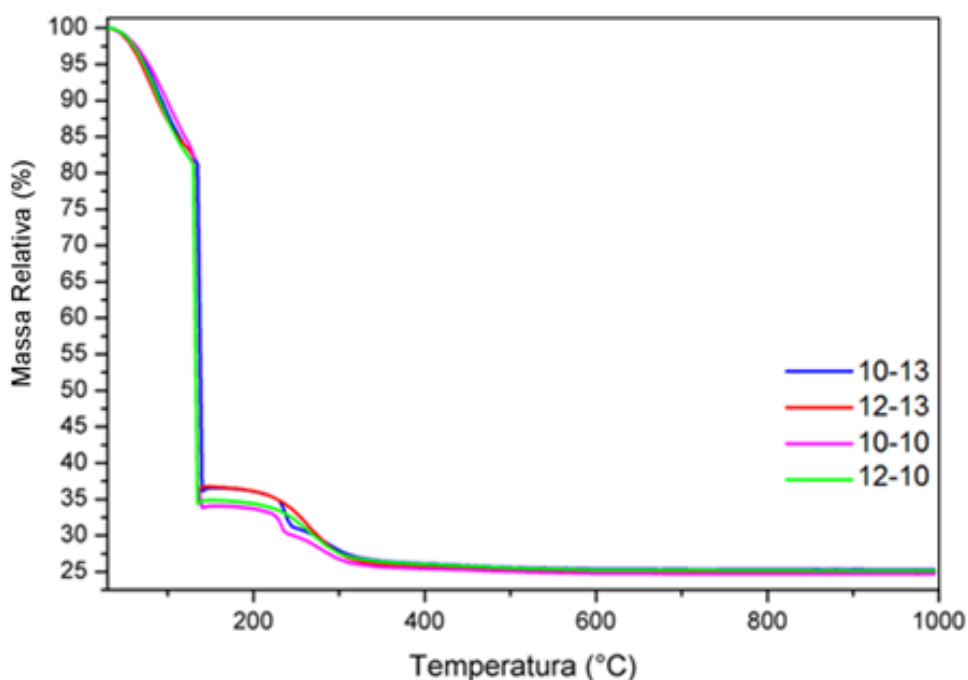


Figura 6.5. Curvas termogravimétricas das fibras obtidas por *electrospinning*.

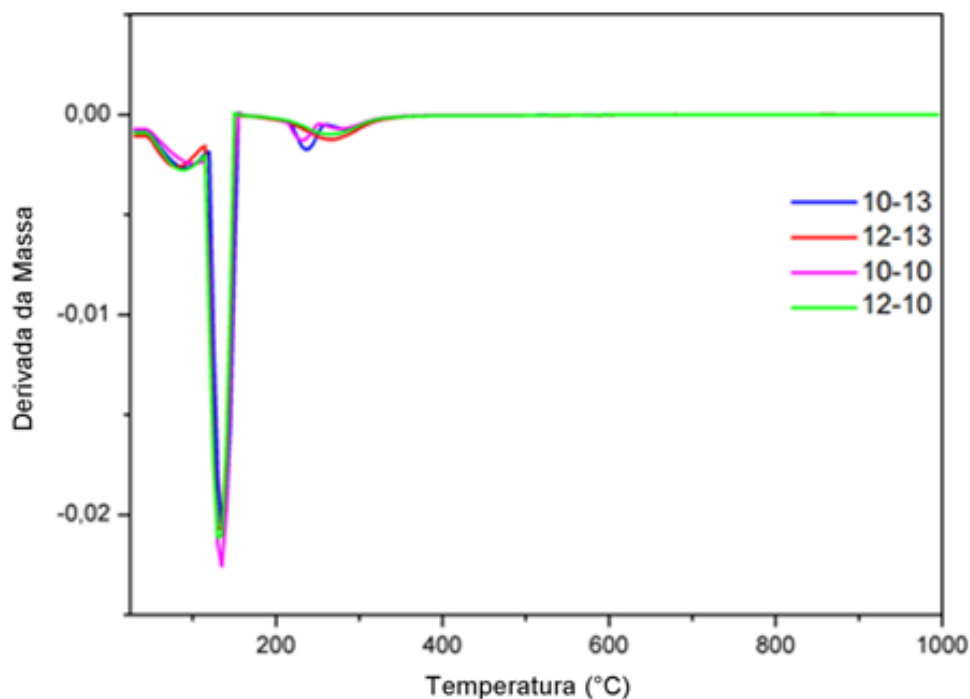


Figura 6.6. Derivadas das curvas termogravimétricas (DTG) das fibras obtidas por *electrospinning*.

De acordo com a Figura 6.5, nota-se que há uma contínua perda de massa até 140°C. Essa perda inicial ocorre provavelmente pela eliminação de água de hidratação e solvente residual presente na estrutura da fibra. A segunda deflexão da curva ATG, entre 140e 350°C pode ser associada à decomposição polimérica, que representa aproximadamente 75% da perda total de massa. Nas curvas de DTG, observa-se a presença de um pico bastante significativo, em aproximadamente 140°C, associado às variações de massa nas curvas de ATG.

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

As imagens por microscopia eletrônica de varredura das fibras de cério dopadas com cobre, após tratamento térmico a 600°C, são apresentadas nas Figuras 6.7, 6.8, 6.9 e 6.10.

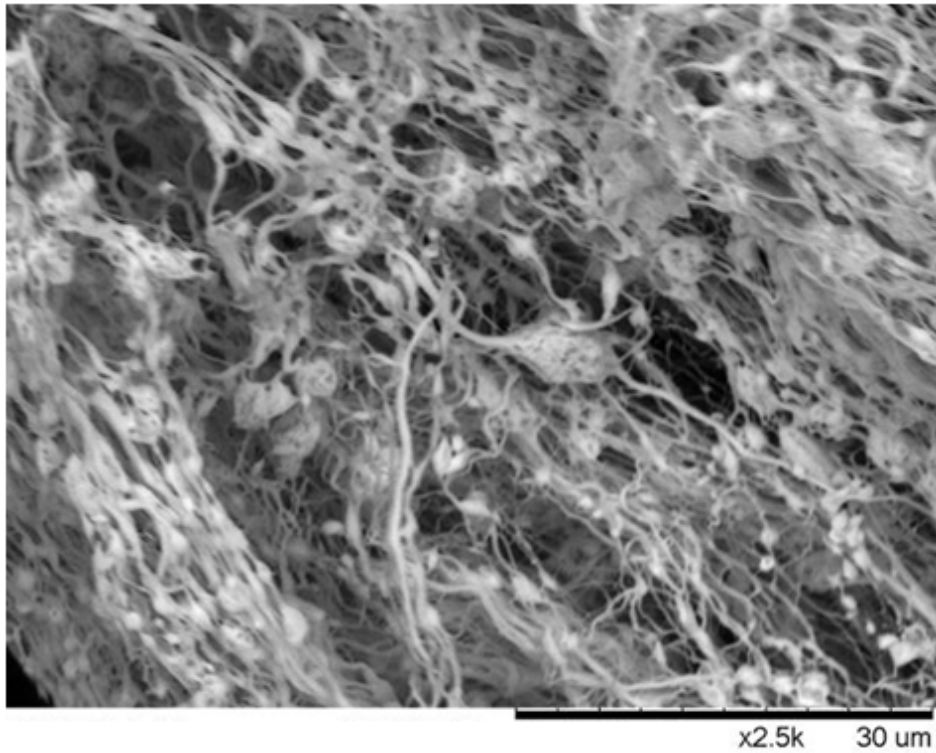


Figura 6.7. Imagem obtida por MEV de fibras de céria dopadas com cobre, após o tratamento térmico: distância 130 mm e capilar 1,0 mm (Amostra 10-13).

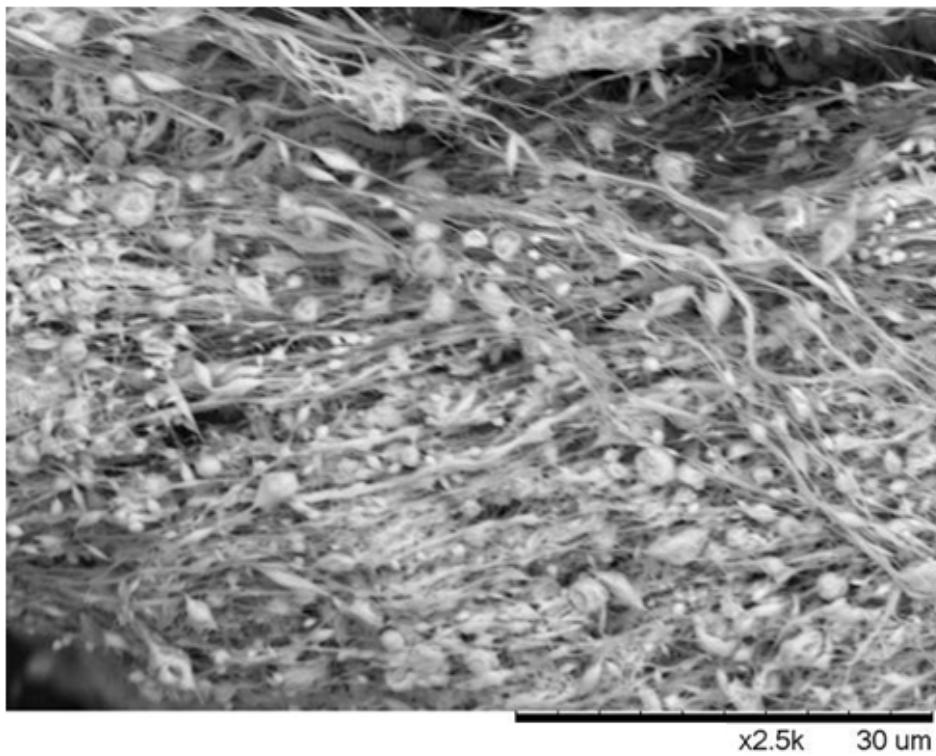


Figura 6.8. Imagem obtida por MEV de fibras de céria dopadas com cobre, após o tratamento térmico: distância 130 mm e capilar 1,2 mm (Amostra 12-13).

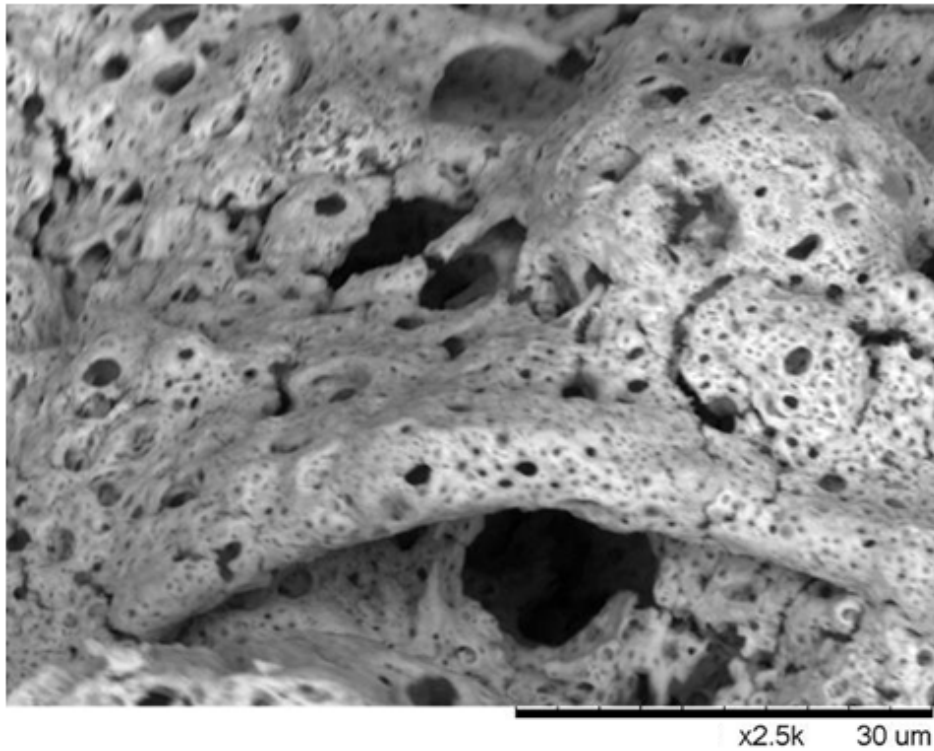


Figura 6.9. Imagem obtida por MEV de fibras de céria dopadas com cobre, após o tratamento térmico: distância 100 mm e capilar 1,0 mm (Amostra 10-10).

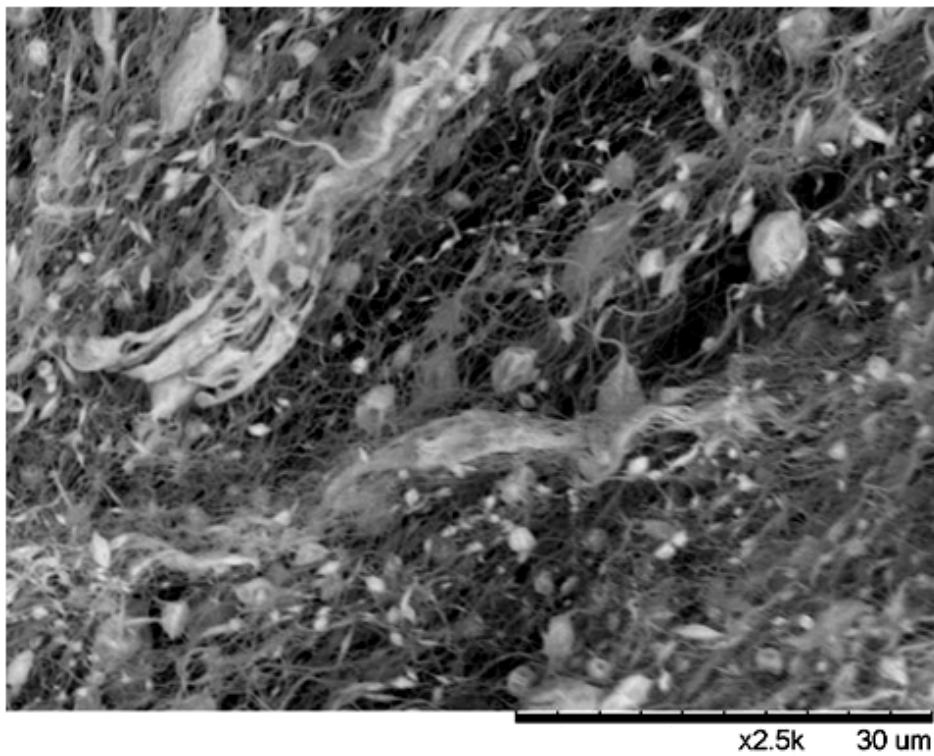


Figura 6.10. Imagem obtida por MEV de fibras de céria dopadas com cobre, após o tratamento térmico: distância 100 mm e capilar 1,2 mm (Amostra 12-10).



As Figuras 6.7, 6.8 e 6.10 sugerem uma redução no diâmetro das fibras, muito provavelmente associada à perda de compostos orgânicos durante o tratamento térmico. Esta redução de aproximadamente 40% tornou a estrutura da fibra consideravelmente menos resistente ao manuseio.

A análise da Figura 6.9, sugere uma aglomeração que gerou uma estrutura porosa com elevada área superficial, que é de grande interesse para as reações catalíticas, já que estas ocorrem na superfície do catalisador. Essa aglomeração se deve provavelmente ao fato de que quando foi empregada uma menor distância entre os eletrodos (100 mm) e o menor capilar (1,0), a solução que possui condutividade elétrica devido aos reagentes usados, acabou experimentando um campo elétrico mais intenso que as outras soluções que percorriam uma distância maior entre os coletores.

A análise superficial específica (ASE) foi realizada antes e após a reação de combustão, com o objetivo de verificar o efeito da combustão nas características morfológicas do catalisador, uma vez que as reações ocorrem sobre a sua superfície. Os resultados de área superficial específica das amostras antes da reação de combustão estão dispostos na Tabela 6.2.

Tabela 6.2. Área superficial específica das amostras tratadas termicamente a 600°C obtidas de nitrato de cério dopadas com cobre, antes da reação de combustão.

Amostras	Área superficial específica (m <sup>2</sup> /g)
	Antes da reação de combustão
<b>10-13</b>	31,2
<b>12-13</b>	28,9
<b>10-10</b>	34,5
<b>12-10</b>	14,0

Os resultados obtidos para as fibras de céria dopadas com cobre após tratamento térmico variou em um intervalo entre 14,0 e 34,5 m<sup>2</sup>/g (Tabela 6.2). Isso sugere que os parâmetros investigados (distância dos eletrodos e diâmetro do capilar) não interferem significativamente na área superficial das fibras obtidas. Contudo é importante salientar que o maior valor de área superficial específica foi

obtido para a amostra 10-10 que, de acordo com a Figura 6.9, apresentou uma estrutura mais porosa.

A Figura 6.11 apresenta o espectro de infravermelho obtido pela análise das fibras de cério dopadas com cobre, após tratamento térmico a 600 °C. A análise de espectroscopia de infravermelho (FTIR) serve como parâmetro para indicação da presença de grupos funcionais. Desta maneira, pode-se evidenciar a presença de diferentes tipos de compostos presentes nas fibras após o tratamento térmico.

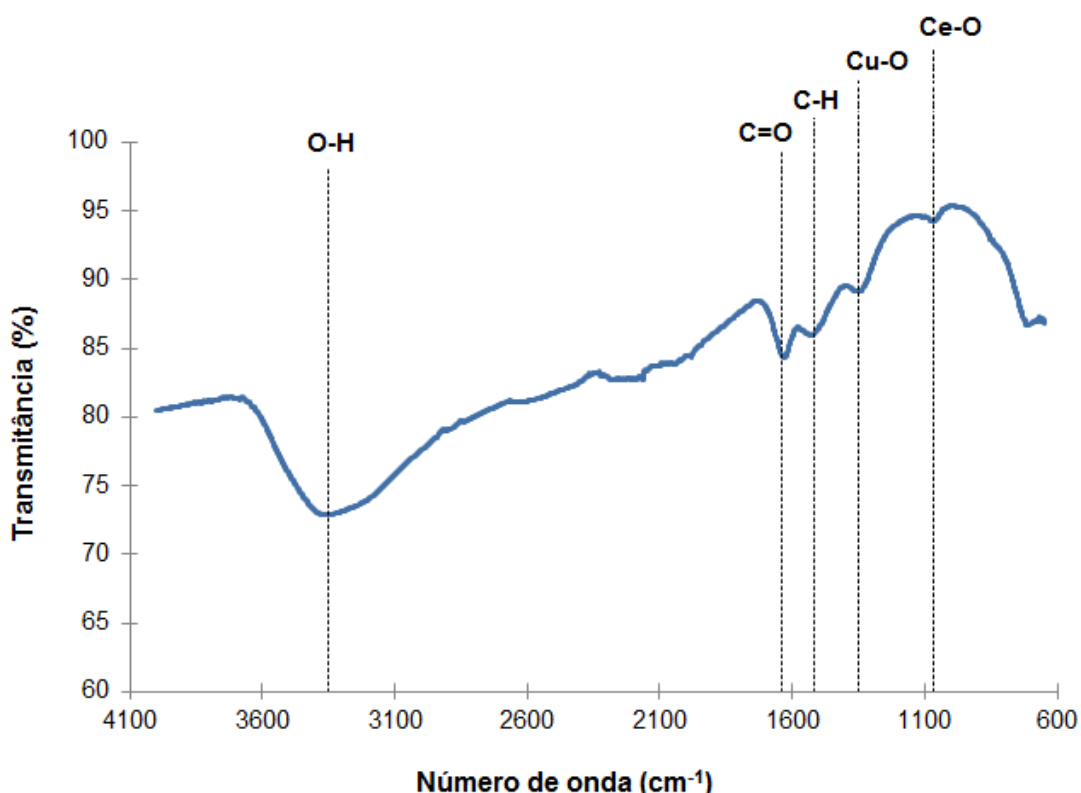


Figura 6.11. Espectro FTIR das fibras tratamento térmico a 600 °C.

De fato, analisando-se o espectro das fibras, observa-se estiramentos em aproximadamente 3400, 1700, 1450, 1380 e estiramentos abaixo de 1100  $\text{cm}^{-1}$ . De acordo com Qizheng *et al.*<sup>(53)</sup>, o estiramento em torno de 3400  $\text{cm}^{-1}$  é atribuído a ligações O-H, o estiramento em torno de 1700  $\text{cm}^{-1}$  é atribuído a ligações C=O, estiramentos em torno de 1450  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídos a ligações do tipo C-H; os estiramentos abaixo de 1100  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídos às ligações Ce-O. Segundo Li<sup>(64)</sup>, estiramentos em torno de 1380  $\text{cm}^{-1}$  referem-se às ligações  $\text{Cu}^{+2}\text{-O}^{2-}$ .

Através desta análise, observa-se a presença de grupos O-H, provavelmente presentes devido à absorção de água pelo material, que é de natureza higroscópica. Os grupos C=O e C-H presentes de maneira mais evidente nos espectros das fibras de CeO<sub>2</sub> são provavelmente resíduos dos compostos orgânicos não completamente eliminados pelo tratamento térmico. Assim, verifica-se a formação de compostos contendo as ligações Ce-O e Cu-O, oriundas do óxido de cério dopados com cobre formado após o tratamento térmico.

A análise de raios X (DRX) foi realizada nas fibras de óxido de cério dopadas com cobre, após o tratamento térmico a 600°C. A Figura 6.12 apresenta o difratograma de raios X das fibras obtidas.

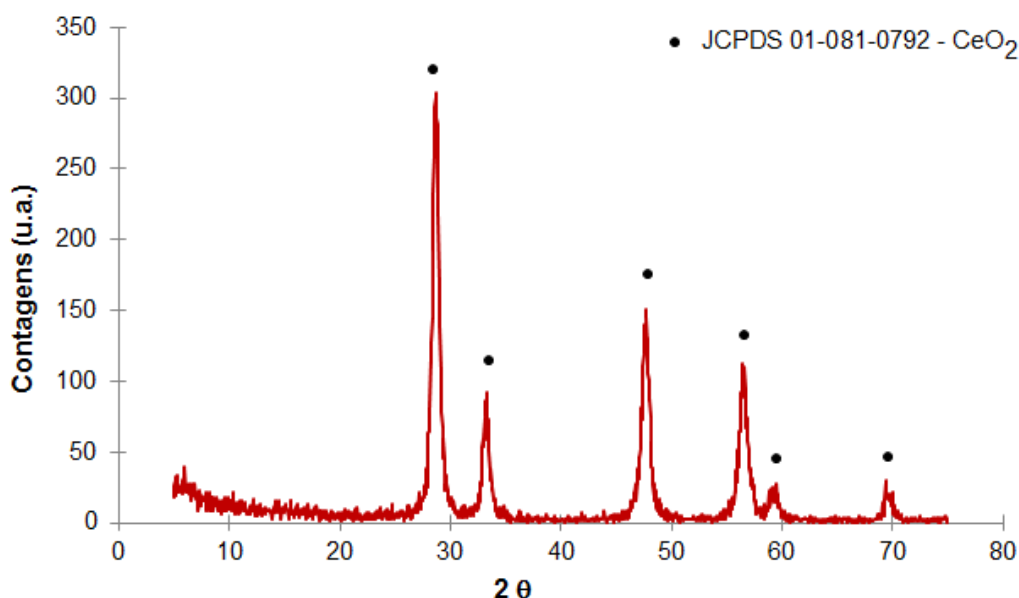


Figura 6.12. Difratograma de raios X típico das fibras obtidas por electrospinning contendo 0,05% de cobre após tratamento térmico de 600°C.

Notou-se que, para todas as fibras, independente da distância entre os eletrodos e diâmetro externo do capilar, apenas a presença do óxido de cério pode ser detectada pela técnica de difração e raios X. A não detecção de fases contendo cobre nas fibras pode ser decorrente das limitações da técnica de difração de raios X, que possibilita a identificação de fases em concentrações maiores que 5%.

A atividade catalítica das fibras de CeO<sub>2</sub> dopadas com cobre foi avaliada durante ensaios de combustão, no qual se observou, além da variação na

composição dos gases reagentes, a temperatura máxima atingida pela reação, a temperatura de ignição e, os produtos gerados pela combustão. A Figura 6.13 apresenta as concentrações (em %), dos gases reagentes ( $\text{CH}_4$  e  $\text{O}_2$ ) e produtos envolvidos no processo de combustão na ausência de catalisador.

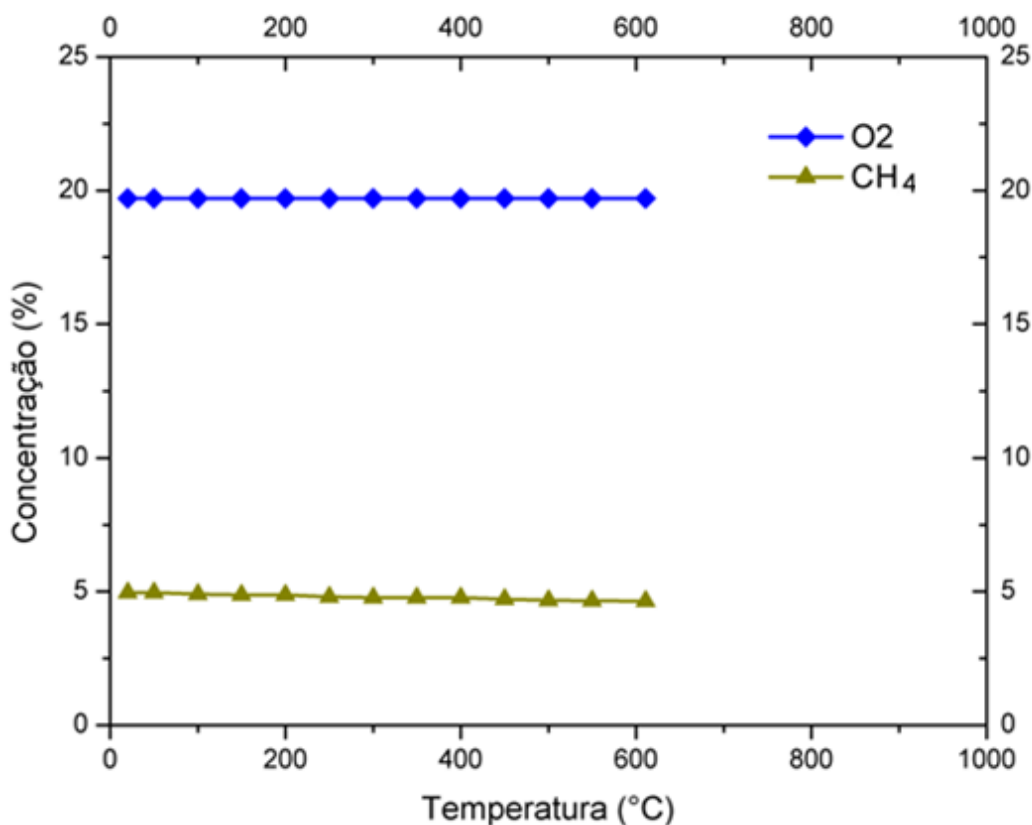


Figura 6.13. Concentração dos gases reagentes e produzidos durante a queima de metano sem o uso de catalisador.

De acordo com a Figura 6.13, nota-se que a concentração dos gases  $\text{C}_x\text{H}_y$ ,  $\text{O}_2$  e  $\text{CO}_2$  se mantiveram constantes, não sendo detectada a presença de  $\text{CO}$  ou  $\text{NO}_x$ , gases comumente presentes na combustão de metano, demonstrando que a combustão não ocorreu até  $600^\circ\text{C}$ .

As Figuras 6.14, 6.15, 6.16 e 6.17 apresentam as concentrações (em%) dos reagentes e produtos envolvidos no processo de combustão catalítica de metano, empregando as amostras estudadas como catalisador, em função dos parâmetros utilizados no processo de síntese (distância entre coletores e diâmetro do capilar).

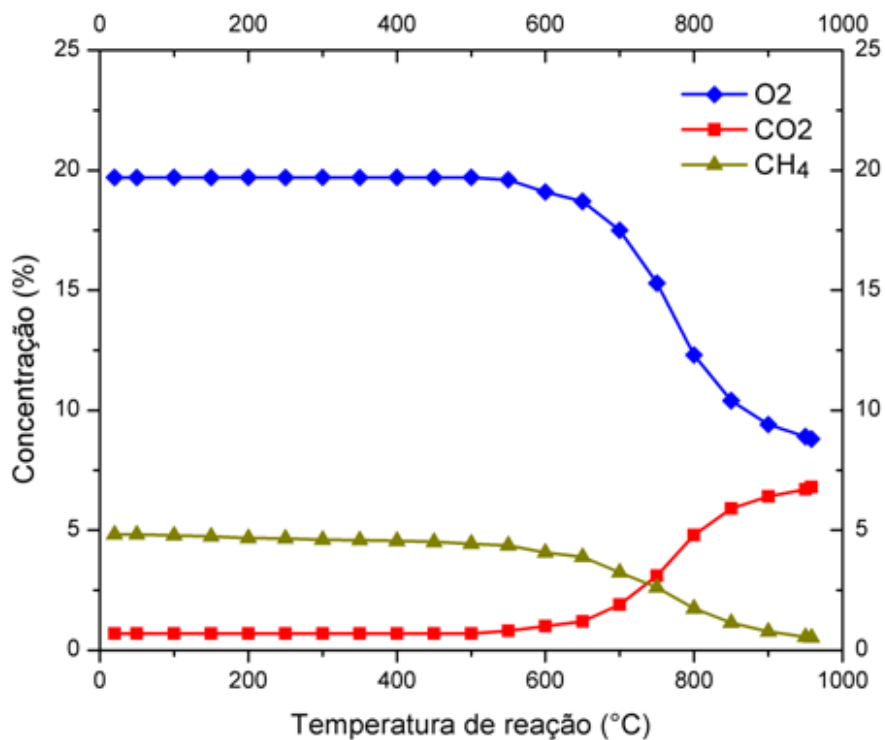


Figura 6.14. Consumo dos gases reagentes (CH<sub>4</sub> e O<sub>2</sub>) e quantidade de CO<sub>2</sub> gerada na combustão de Metano utilizando como catalisador a amostra 10-13 (distância do coletor - 130mm e capilar - 1,0 mm).

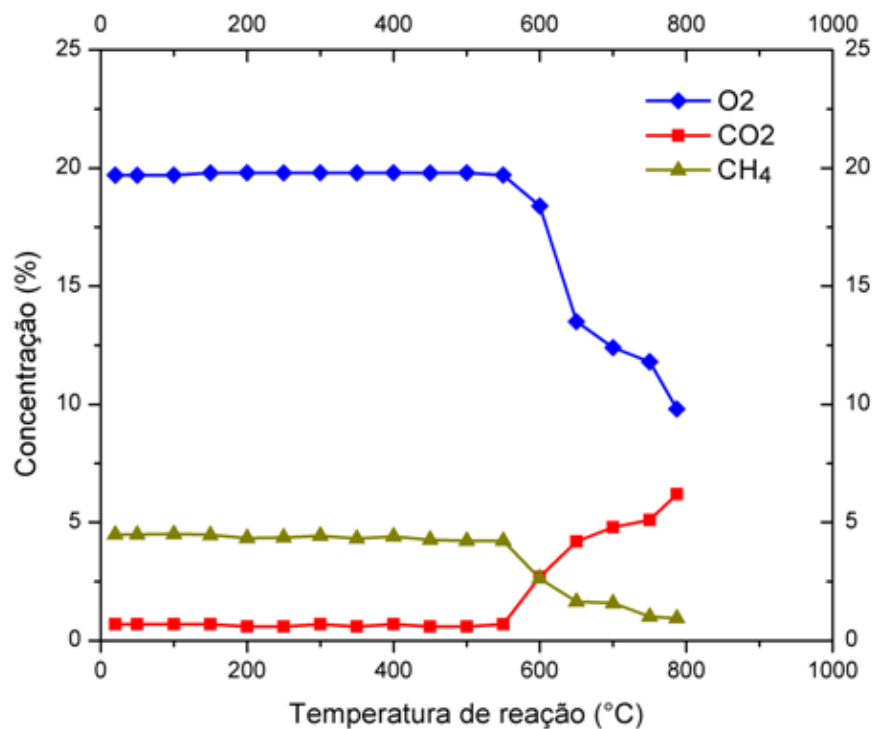


Figura 6.15. Consumo dos gases reagentes (CH<sub>4</sub> e O<sub>2</sub>) e quantidade de CO<sub>2</sub> gerada na combustão de metano utilizando como catalisador a amostra 12-13 (distância do coletor - 130mm e capilar - 1,2 mm).

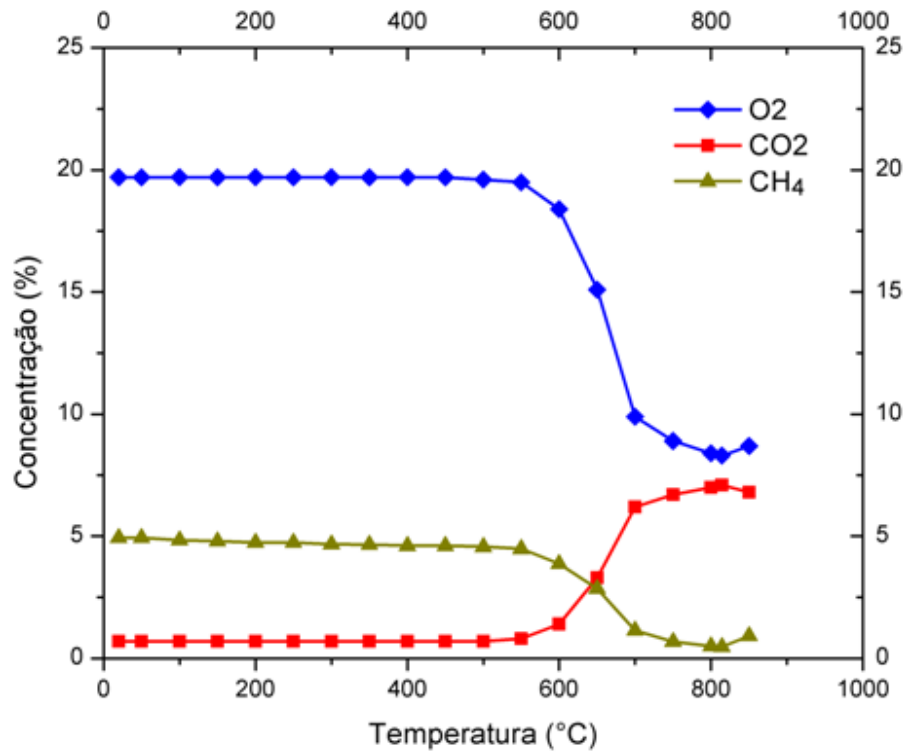


Figura 6.16. Consumo dos gases reagentes (CH<sub>4</sub> e O<sub>2</sub>) e quantidade de CO<sub>2</sub> gerada na combustão de metano utilizando como catalisador a amostra 10-10 (distância do coletor – 100mm e capilar - 1,0 mm).

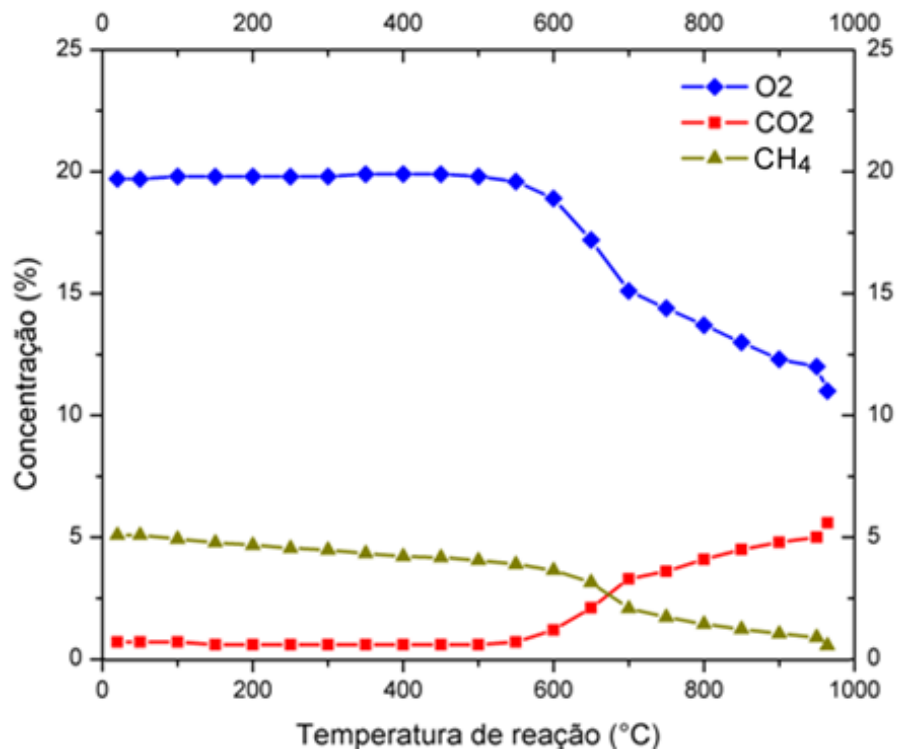


Figura 6.17. Consumo dos gases reagentes (CH<sub>4</sub> e O<sub>2</sub>) e quantidade de CO<sub>2</sub> gerada na combustão de metano utilizando como catalisador a amostra 12-10 (distância do coletor – 100mm e capilar - 1,2 mm)

Pela análise das imagens, as amostras 10-13 e 10-10 apresentam um comportamento semelhante durante a queima, além de produzirem baixos teores de componentes nitrogenados (aproximadamente 1ppm de NO e NOx). Nestas amostras, apenas a variação na distância entre os eletrodos (100 e 130mm) não foi suficiente para mudar significativamente as características micro estruturais que poderiam influenciar o comportamento das amostras durante a reação de combustão. Estas amostras apresentam temperatura de ignição, conversão de CH<sub>4</sub> e área superficial específica (antes e após queima) praticamente idênticas, conforme dados das Tabelas 6.3 e 6.4.

Todas as reações com a presença de catalisador apresentaram consumo dos gases reagentes resultando na formação de CO<sub>2</sub>. Isso indica que estes catalisadores, nas condições de ensaio utilizadas, promovem a queima do metano. No entanto, em nenhuma das reações houve 100% de conversão de CH<sub>4</sub>.

A Tabela 6.3 apresenta os dados de temperatura de ignição, conversão e temperatura máxima atingida durante a reação de combustão de metano em presença dos catalisadores de óxido de cério dopado com cobre em função dos parâmetros utilizados no processo de síntese (distância entre coletores e diâmetro do capilar).

Tabela 6.3. Temperatura de ignição, conversão e máxima temperatura atingida durante o ensaio de combustão, das fibras de óxido de cério dopadas com cobre, tratadas termicamente a 600°C.

Amostras	T <sub>.Ignição</sub> (°C)	Máx. T. atingida (°C)	Conversão CxHy (%)
<b>10-13</b>	585	958	89
<b>12-13</b>	579	787	79
<b>10-10</b>	580	849	90
<b>12-10</b>	562	964	89

Uma vez que a combustão de metano é um processo usado para gerar energia, quanto maior a temperatura atingida mais interessante energeticamente é o processo. Essa eficiência também está ligada à temperatura de ignição, sendo que quanto mais baixa a temperatura de ignição, menos energia será consumida para o

início da reação. Da mesma maneira, a conversão dos produtos gerados na combustão tem grande importância, uma vez que estes são prejudiciais ao meio ambiente.

Ao se comparar os resultados da Tabela 6.3 e 6.4, nota-se que a redução da área superficial não afetou o desempenho no processo de combustão. Para Bozo<sup>(65)</sup>, a redução da área superficial ocasionado pelo efeito das altas temperaturas apenas modificam a área do catalisador através da sinterização.

Tabela 6.4. Área superficial específica das amostras antes e depois da reação de combustão.

Amostras	Área superficial específica (m <sup>2</sup> /g)	
	Antes reação	Após reação
10-13	31,2	17,5
12-13	28,9	9,4
10-10	34,5	17,7
12-10	14,0	5,8

Com base nos resultados obtidos de área superficial específica, antes e após os ensaios catalíticos, apresentados na Tabela 6.4, pode-se observar que as amostras não sofreram grandes influências em função dos parâmetros utilizados no processo de síntese (distância entre coletores e diâmetro do capilar). Sugere-se que a redução da área superficial possa estar relacionada com a alta temperatura que as amostras experimentaram na reação de combustão de metano, o que favoreceu a sinterização do óxido de cério, que inicia em cerca de 950°C.



## 7 CONCLUSÕES

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

### **Quanto à obtenção das nanofibras:**

Foi possível obter fibras de óxido de cério dopadas com cobre via processo de *electrospinning*. Esta técnica apresenta excelente potencial para síntese de nanofibras para aplicação como catalisador na reação de combustão de metano. Os resultados indicam também que a variação dos parâmetros investigados (distância dos eletrodos e diâmetro do capilar) modifica a morfologia das fibras. O menor diâmetro do capilar e a maior distância entre os eletrodos resultaram em um menor diâmetro das fibras.

### **Quanto à caracterização da microestrutura:**

A morfologia das fibras de óxido de cério dopada com cobre antes do tratamento térmico apresentou uma elevada formação de contas, que ocorrem devido às interações soluto-solvente serem menores que as interações solvente-solvente. A variação de diâmetro ocorreu entre 290 e 630nm.

A partir do tratamento térmico a 600°C para a eliminação do veículo polimérico, a fase formada foi CeO<sub>2</sub> relacionadas aos diferentes parâmetros utilizados. A ASE variou de 14,0 a 34,5 m<sup>2</sup>/g, onde o valor mais elevado de foi alcançado nas amostras quando empregado o menor diâmetro do capilar (1,0 mm), apresentando uma estrutura aglomerada e porosa. Essa variação de ASE sugere maior dependência com o tratamento térmico do que com os parâmetros investigados (distância dos eletrodos e diâmetro do capilar).

Após o tratamento térmico a 600°C, houve uma redução de diâmetro de aproximadamente 40% causada principalmente pela perda de compostos orgânicos

### **Quanto à atividade catalítica:**

As fibras de óxido de cério dopadas com cobre apresentaram um comportamento semelhante durante a reação de combustão de metano, não produzindo componentes nitrogenados, o que é de grande interesse para o processo de combustão catalítica. Essa semelhança pode ser atribuída ao uso da mesma solução de alimentação usada em todas as amostras. Desse modo, apenas a variação na distância entre os eletrodos (100 e 130mm) e diâmetro do capilar (1,0 e 1,2mm) não foram suficientes para mudar significativamente o comportamento das amostras durante a reação de combustão.

Em todas as reações, pode-se constatar o consumo de metano e do oxigênio resultando na formação de  $\text{CO}_2$ , porém em nenhuma das reações houve 100% de conversão de metano. Pode se afirmar que estes catalisadores, nas condições de ensaio utilizadas, promoveram a queima do metano.

## **8 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS**

A partir da realização deste trabalho, é possível fazer as seguintes sugestões 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 Pt, Rd, Mg e Zn;
- Avaliação da vida útil e a recuperação/reaproveitamento do catalisador;

## 9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Moura, J. P.; Pinto, F. A. Estudo da Cinética Química na Atividade Catalítica para Combustão do Metano. *Revista Analytica*, n.28, p.66-72, 2007.
2. Shao, C.; Guan, H.; Liu, Y.; Gong, J.; Yu, N.; Yang, X. A Novel method for making ZrO<sub>2</sub> nanofibers via an electrospinning technique. *Journal of Crystal Growth*, v.267, p. 380-384, 2004.
3. Rutledge, G.C., Fridrikh, S.V. Formation of Fibers by Electrospinning. *Advanced Drug Delivery Reviews*, v.59, p.1384–1391, 2007.
4. Portela, P.M.D. Montagem e Automatização de um Sistema de Electrospinning. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Electrónica Industrial e Computadores) - Universidade do Minho, Portugal.
5. Neiva, L.S., Andrade, H.M.C.; Gama, L. CuO-CeO<sub>2</sub> catalytic systems destined for CO removal synthesized by means of the Pechini method: an evaluation of the structures obtained. *Journal of Chemical Engineering and Materials Science*, v.2(5), p. 69-75, 2011.
6. Domingues, S.; Pereira, T.J.; Florentino, A.O. Cavalheiro, A.A.; Saeki, M.J. Caracterização estrutural da cerâmica Ti<sub>x</sub>(Sm<sub>0,2</sub>Ce<sub>0,8</sub>)<sub>1-x</sub>O<sub>2-δ</sub> pelo método de Rietveld. *Cerâmica*, v.53, p. 205-211, 2007.
7. Pontelli, G. C. Obtenção por electrospinning e caracterização da microestrutura e da atividade catalítica de fibras submicrométricas de óxido de cério dopadas com cobre. 2011. Dissertação (Mestre em engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS/RS, Porto Alegre.
8. Cataluña, R.; Baibich I.M.; Dallago, R. M. Caracterização de catalisadores Cu/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por redução a temperatura programada e atividade para oxidação de CO. *Química Nova*, v. 24, n.1, p. 55-59, 2001.
9. Trimm, D.L. Minimisation of carbon monoxide in a hydrogen stream for fuel cell application. *Applied Catalysis A: General*, v. 296, p. 1–11, 2005.

10. Alves, A. K., Andrade, P. A., Berutti, F. A., Bergmann, C. P. Caracterização de Nanofibras de Zircônia obtidas por Electrospinning. In: 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2006.
11. Tan, S.H.; Inai, R.; Kotaki, M.; Ramakrishna, S. Systematic parameter study for ultra-fine fiber fabrication via electrospinning process. *Polymer*, v.46, p.6128-6134, 2005.
12. Formhals, "Process and Apparatus for Preparing Artificial Threads," 1934 Ignatova M. Electrospun microfibrinous poly(styrene-alt-maleicanhydride)/poly(styrene-co-maleicanhydride) mats tailored for enzymatic remediation of water polluted by endocrine disruptors. *European Polymer Journal*, 45:2494–2504, 2009.]
13. McKee, M.G., Elkins, C.L. and Long, T.E., Influence of self-complementary hydrogen bonding on solution rheology/electrospinning relationships. *Polymer*, 45, 8705-8715. 2004.
14. Bognitzki, M.; Czado, W.; Frese, T.; Schaper, A.; Hellwig, M.; Steinhart, M.; Greiner, A.; Wendorff, H. *Adv Mater* 2001, 13, 70.
15. Franco, P.Q., Silva, J.C., Borges, J.P. Produção de fibras de hidroxiapatite por electrofiação. *Dia mundial dos materiais*, 2009.
16. Chew, S. Y., J. Wen, E. K. F. Yim and K. W. Leong. Sustained release of proteins from electrospun biodegradable fibers. *Biomacromolecules*, 2005, 6(4): pp 2017-2024.
17. Subramanian, A., D. Vu, G. F. Larsen and H. Y. Lin (2005). "Preparation and evaluation of the electrospun chitosan/PEO fibers for potential applications in cartilage tissue engineering." *Journal of Biomaterials Science-Polymer Edition* 16(7): 861-873.
18. Matthews ,J.A.; Wnek,G.E.; Simpson ,D.G.; Bowlin, G.L., Electrospinning of Collagen Nanofibers, *Biomacromolecules*, vol. 1, 2002, pp. 232-238.
19. Deitzel, J. M.; Kleinmeyer, J.D.; Hirvonen, J.K.; BeckTan, N.C. *Polymer*, 2001, Controlled deposition of electrospun poly(ethylene oxide) fibers, Vol. 42, pp, 8143.

20. Cloupeau, M.; Prunet-Foch, B., Electrostatic spraying of liquids: main unctoning modes, *Journal of Electrostatic*. 1990, 25, 165-184.
21. Azad, A. M.; Matthews, T.; Swary, J. Processing and characterization of electrospun Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilized ZrO<sub>2</sub> (YSZ) and Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped CeO<sub>2</sub> (GDC) nanofibers. *Materials Science and Engineering B*, v. 123, pp. 252-258, 2005.
22. Fong H, Chun I.; Reneker DH, *Polymer* 40:4585 (1999).
23. Ramakrishna, S.; Fujihara, K.; Teo, W. E.; Lim, T. C.; Ma, Z. An introduction to Electrospinning and Nanofibers. World Scientific Publishing Co. 1a. ed. 2005.
24. Zong, X.H.; Kim, K.; Fang, D.F.; Ran, S.F.; Hsiao, B.S.; Chu, B. *Polymer* 2002, 43, 4403.
25. Yuan, Xiaoyan.; Zhang Yuanyuan,.; Dong Cunhai,.; Sheng Jing. Morphology of ultrafine polysulfone fibers prepared by electrospinning. *Polymer International*,2004, Vol. 53 pp 1704-1710.
26. Megelski, S.; Stephens, J.S.; Chase, D.B.; Rabolt, J.F. Micro- and nanostructured surface morphology on electrospun polymer fibers. *Macromolecules* 2002, 35, 8456.
27. Doshi, J.; Reneker, D.H. "Electrospinning Process and Applications of Electrospun Fibers," vol. 35, 1995, pp. 151-160.
28. Buchko, C.J.; Chen, L.L; Yu,S.; Martin, D.C. *Polymer* 1999,40,7397
29. Yang, Y., Z. D. Jia, Q. Li and Z. C. Guan (2006). "Experimental investigation of the governing parameters in the electrospinning of polyethylene oxide solution." *Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* 13(3): 580-585].
30. Sautter, P. Brian, *Continuous Polymer Nanofibers Using Electrospinning*, University of Illinois at Chicago, August, 2005.
31. Gonçalves, V.A.; Pieczkoski G.M.; Siqueira, F.J.; Jahno, V.D.; Viezzer,C.; Machado, D.C.; Ligabue,R; Einloft, S.; Alves,A.K.; Bergmann, C.P.; Dullius, J.; X Salão de Iniciação Científica – PUCRS, 2009.

32. Larsen, G.; Velarde-Ortiz, R.; Minchow, K.; Barrero, A.; Loscertales, I. G., "A Method for Making Inorganic and Hybrid (Organic/Inorganic) Fibers and Vesicles with Diameters in the Submicrometer and Micrometer Range Via Sol–Gel Chemistry and Electrically Forced Liquid Jets." *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 1154
33. R.W. Tuttle, A. Chowdury, E.T. Bender, R.D. Ramsier, J.L. Rapp, M.P. Espe. Electrospun ceramic fibers: Composition, structure and the fate of precursors. In: *Applied Surface Science* 254 (2008), p. 4925–4929. Received 19 June 2007; accepted 27 December 2007. Available online 7 February 2008.
34. Cui Qizheng; Dong Xiangting; Wang Jinxian; LIMei. Direct fabrication of cerium oxide hollow nanofibers by electrospinning. In: *Journal of Rare Earths*, Vol. 26, No. 5, Oct. 2008, p. 664. Received 10 October 2007; revised 30 December 2007.
35. Rostrup-Nielsen, J. R., Bak Hansen, J.H., CO<sub>2</sub>-Reforming of Methane over Transition Metals, *Journal of Catalysis*, 144, 38-49, 1993.
36. Acres, G. J. K. Em *Perspective in Catalysis*; Thomas, J. M.; Zamaraev, K.I., eds.; Blackwell Scientific Publications; Oxford, 1992, p. 242.
37. UNICAMP. *Tecnologia da Combustão* (351). Faculdade de Engenharia Mecânica; Dep. de Engenharia Térmica e de Fluidos. Julho, 2002.
38. Rangel M. do C.; CARVALHO M.F.A, Impacto dos catalisadores automotivos no controle da qualidade do ar, *Quim. Nova*, Vol. 26, 2003, pp 265-277.
39. Glehn, F. R. von. *Curso de injeção eletrônica*. 3. ed. Goiânia, mar 1999.
40. Silva, Janiciara Botelho; RODRIGUES, José Augusto Jorge; NONO, Maria do Carmo de Andrade. *Caracterização de Materiais Catalíticos*. (Tese de Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores). Ministério da Ciência e Tecnologia. INPE - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais. São José dos Campos, 2008.
41. Sulman, M., Kosivtsov, Yu., Sulman, E., Alfyorov, V., Lugovoy, Yu., Molchanov, V., Tyamina, I., Misnikov, O., Afanasjev, A., Kumar, N. Murzin, D. Influence of aluminosilicate materials on the peat low-temperature pyrolysis and gas formation. In: *Chemical Engineering Journal* 154 (2009), p. 355–360, 2009.

42. SOQ. 2010. Cinética química. Disponível em: <<http://www.soq.com.br/conteudos/em/cineticaquimica/p6.php>>. Acesso em: 20. abril 2010.
43. Araújo, A. S. Desenvolvimento de Catalisadores Zeolíticos Destinados à Reforma do Metano. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos). Universidade Federal de Campina Grande, 2006.
44. Rocha, M.G.C., Frety, R., Lanteri, P. A combustão catalítica do metano: estudo estatístico do efeito das variáveis de preparação e pré-tratamento de catalisadores de paládio suportado sobre a atividade catalítica. In: Química Nova, V.24, n.2, 167-171. São Paulo, 2001.
45. Martins, Tereza; S., Hwer, Thiago L.R., Freire, Renato, S.: Cério: Propriedades Catalíticas, Aplicações Tecnológicas e Ambientais, Quim. Nova, Vol. 30, No. 8, 2001-2006, 2007.
46. Ranga, G.R.; Gopal B.M. Structural, redox and catalytic chemistry of ceria based materials, Bulletin of the Catalysis Society of India Vol. 2, pp122-134. Índia, 2003.
47. Santos, Sidimar Rui Viana. Oxidação de propeno em catalisadores de CuOsuportados em CeO<sub>2</sub> /  $\gamma$ -alumina / cordierita. (mestre em engenharia). Programa de Pós-graduação em Engenharia Química – UFRGS. Porto Alegre-RS. 2002.
48. Moura, J. P.; Pinto, F. A. Estudo da Cinética Química na Atividade Catalítica para Combustão do Metano. In: Revista *Analytica*, n.28, 2007.
49. Ribeiro, F. H.; Chow, M.; Dalla-Betta, R.A. Kinetics of the complete oxidation of methane over palladium catalysts. J. Catal 1994. Vol 146, 537.
50. Baldi, Marco ; S . E ., Vicente ; M. G. Amores, José ; M ., Fábio ; B ., Guido ; Characterization of Manganese and Iron Oxides as Combustion Catalysts for Propane and Propene , Applied Catalysis B: Environmental , 17 , pág(s) L175-L182 , 1998.
51. Cataluña, Renato; Baibich Ione M.; Dallago, R. M., Caracterização de catalisadores cu/ceo<sub>2</sub>/al<sub>2</sub>o<sub>3</sub> por redução a temperatura programada e atividade para oxidação de co, Quim. Nova, Vol. 24, No. 1, 2001, pp 55-59.



52. Neiva, L.S., Andrade, H.M.C.; Gama, L. CuO-CeO<sub>2</sub> catalytic systems destined for CO removal synthesized by means of the pechini method: an evaluation of the structures obtained. In: Journal of Chemical Engineering and Materials Science Vol. 2(5), pp. 69-75, May 2011.
53. Qizheng, C.; Xiangting, D.; Jinxian, W.; Mei, L. Direct fabrication of cerium oxide hollow nanofibras by electrospinning. Journal of Rare Earths. 2008. Vol 26, p. 664.
54. Moeller, T. The chemistry of the lanthanides. New York, N.Y.: Pergamon 1975.
55. Trovarelli, A.; Leitenburg, C.;Boaro, M.; Dolcetti,G, The utilization of ceria in industrial catalysis.CatalysisToday, V. 50, 1999, pp. 353-367.
56. .Rao, G.R.; Mishra, B.G. Structural, redox and catalytic chemistry of ceria based materials. BulletinoftheCatalysisSocietyofIndia 2003. Vol 2, 122-134.
57. Yao, H. C., Yu Yao, Y. F., 1984, "Cerium in automotive exhaust catalysts: I. Oxygen storage", Journal of Catalysis, v. 86, pp. 254-265.
58. Kaspar , J.; Fornasiero, P.; Graziani, M., Use of CeO<sub>2</sub>-based oxides in the three-way catalysis. Catalysis Today V.50, 1999, pp 285-298
59. Lee, J.D. Química Inorgânica não tão concisa. São Paulo: Edgar Blucher,1999.
60. Kozlov, Alexander I.;Kim, Do Heui;Yezerets, Aleksey; Andersen, Paul;. Kung, Harold H; Kung, Mayfair C., Effect of Preparation Method and Redox Treatment on the Reducibility and Structure of Supported Ceria–Zirconia Mixed Oxide. In: Journal of Catalysis, Vol. 209, 2002, pp.417–426.
61. Ferreira, A.P.; Zanchet D.; Araujo, J.C.S.; Liberatori, J.W.C.; Souza-Aquiar, E.F.; Noronha, F.B.; Bueno, J.M.C., The effects of CeO<sub>2</sub> on the activity and stability of Pt supported catalysts for methane reforming, as addressed by in situ temperature resolved XAFS and TEM analysis, Journal of Catalysis Vol. 263, 2009, pp 335–344
62. P. Ratnasamy, D. Srinivas, C.V.V. Satyanarayana, P. Manikandan, R.S. Senthil Kumaran,M. Sachin, and Vasudev N. Shetti., Influence of the support on the preferential oxidation of CO inhydrogen-rich steam reformates over the CuO–CeO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> system, Journal of Catalysis Vol.221, 2004 pp 455–465

63. Lucas, E. F.; Soares, B. G.; Monteiro, E. E. C. Caracterização de polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica. Registro na Biblioteca Nacional: N° 219.603. Rio de Janeiro: Editora e-papers Serviços Editoriais Ltda, 2001.
64. Li, C.; Domen, K.; Maruya, K.; Onishi, T. Oxygen exchange reactions over cerium oxide: An FT-IR study. *Journal of Catalysis*. 1990. Vol 123, 436-442.
65. PhD Thesis N°43-00, Université Claude Bernard LYON1,