

Espumas Cerâmicas como Suportes Catalíticos

E.R. Silva^{1a}, R. Catalão¹, J.M. Silva², F.A. C. Oliveira³, F.R. Ribeiro¹, M. F. Vaz¹,
M.F. Ribeiro¹

¹Instituto Superior Técnico, Av. Rovisco Pais, 1049-001 Lisboa, ²Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Av. Cons. Emídio Navarro, 1959-007 Lisboa, ³Instituto Nacional de Engenharia, Tecnologia e Inovação, Estrada Paço do Lumiar, 1649-038 Lisboa
^aelisabetesilva@ist.utl.pt

Resumo

Espumas reticulares de cordierite desenvolvidas por um método de polimerização “*in situ*” revelaram propriedades de elevado interesse para a aplicação como suportes catalíticos. Estas espumas são caracterizadas por possuírem porosidades superiores (>90%) às obtidas pelo método de replicação polimérica (70-85%). O desenvolvimento de um método de revestimento de espumas cerâmicas com catalisadores zeolíticos, e a optimização de parâmetros como teor de sólidos, ligante, surfactante ou pré-revestimento da espuma, tem estado a ser efectuado. As melhores características foram observadas para espumas com aproximadamente 17% (p/p) de revestimento obtidas a partir de suspensões com cerca de 16% de teor de sólidos. Espumas revestidas com zeólitos Pt/ZSM5 estão a ser utilizadas como catalisadores para a combustão catalítica de COVs, nomeadamente isopropanol e tolueno.

Introdução

As espumas cerâmicas são materiais de elevada porosidade, caracterizados por redes tridimensionais, com poros ou células relativamente regulares. Nos últimos anos, tem-se registado uma crescente utilização deste tipo de espumas em diversas áreas de engenharia. Isto conduziu à necessidade de desenvolver métodos de fabrico de espumas com propriedades adequadas às respectivas aplicações a partir de uma vasta gama de materiais. De entre os vários materiais, a cordierite ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) apresenta-se como um material muito promissor, devido ao seu baixo custo e propriedades particulares, tais como o seu baixo coeficiente de expansão térmica, excelente resistência ao choque térmico e à corrosão química, que a tornam atractiva como suporte catalítico [1]. O método mais comum para a preparação das espumas cerâmicas é o de replicação polimérica [2]. Este método apesar de produzir espumas com células maioritariamente abertas, apresenta algumas desvantagens, tais como a produção de ligamentos ocultos, que conduzem a espumas mais frágeis. Na tentativa de melhorar esta fragilidade estrutural, outros métodos foram surgindo, nomeadamente os métodos de polimerização “*in situ*” ou *direct foaming* [3]. Estes métodos permitem produzir espumas reticulares (células totalmente abertas) com ligamentos densos e de porosidades superiores, mas existe alguma dificuldade na estabilização das suspensões e no controle do processo, nem sempre adequado para todos os tipos de materiais. Neste trabalho, foi desenvolvido um novo método de polimerização “*in situ*” para o material precursor de cordierite. Foram ainda preparadas, espumas de cordierite recorrendo ao método de replicação polimérica, não só para efeitos comparativos, mas também com o objectivo de desenvolver, com base em trabalhos efectuados anteriormente [4], uma técnica de revestimento com catalisadores zeolíticos para a combustão dos COVs, tais como o isopropanol e o tolueno.

Materiais e métodos

Preparação de espumas por polimerização “*in situ*” ou “*direct foaming*”: Este método de preparação já anteriormente descrito [5], consiste na adição de um pó cerâmico precursor de cordierite a um sistema convencional de poliuretano (PU) de dois componentes. Um dos componentes é o isocianato, e o segundo componente, correntemente designado por resina é constituído por um polioli poliéter (Alcupol D-1011, Repsol YPF), um dibutil dilaurato de estanho (DBTDL, Merck) como catalisador, um surfactante (Tegostab B-8423) e CO₂ como agente de expansão. O precursor de cordierite, que consiste num pó cerâmico composto por uma mistura de vários materiais (essencialmente sílica, alumina, talco e argilas), desenvolvido pela Rauschert Portuguesa Ltd., é adicionado a ambos os componentes. Estes são posteriormente misturados, sob condições controladas, permitindo o início da reacção de polimerização, resultando na expansão e formação da espuma de PU/cerâmico. Após completa a reacção (cura), a fase polimérica é eliminada por queima, seguida da sinterização do material cerâmico a 1300°C durante 2h.

Preparação de espumas por replicação polimérica: Foi realizada seguindo o método desenvolvido anteriormente [1], que consiste na preparação de uma suspensão aquosa do precursor de cordierite, semelhante à utilizada no método de polimerização “*in situ*”, estabilizada com aditivos, tais como o surfactante (Targon 1128, BK Ladenburg, F.R. Germany), e o espessante (bentonite sódica, MO34, Chemicer, Spain). Nesta suspensão é mergulhada uma espuma de PU de células abertas (Flexipol-Espumas Sintéticas S.A., Portugal), sendo posteriormente comprimida para eliminação do excesso de suspensão. As espumas impregnadas são de seguida sujeitas a secagem, queima do suporte polimérico e sinterização do cerâmico a 1300°C durante 2h.

Revestimento das espumas com catalisadores zeolíticos: O revestimento de espumas, ou “*washcoating*”, envolve a preparação de uma suspensão aquosa do zeólito (neste caso o zeólito ZSM5 (Si/Al =15)) usado como catalisador, à qual se adicionam aditivos como um surfactante (Teepol) e um ligante (sílica coloidal). A espuma cerâmica, obtida pelo método de replicação, é mergulhada na suspensão, sendo posteriormente sujeita a centrifugação, para eliminação do excesso de suspensão. A espuma revestida é de seguida seca e calcinada a 450°C durante 3h. A introdução da Pt é efectuada sobre a espuma revestida com o zeólito ZSM5, por permuta iónica com uma solução de Pt(NH₃)₄(NO₃)₂, de concentração 2,73x10⁻³ M de modo a introduzir 0,1% (p/p) de Pt. Encontra-se ainda em estudo o pré-revestimento da espuma com outros zeólitos, nomeadamente com os zeólitos Y e X.

Resultados e discussão

Imagens obtidas por microscopia electrónica de varrimento (MEV), representativas das espumas de cordierite preparadas pelos métodos de replicação polimérica e de polimerização “*in situ*”, encontram-se ilustradas na figura 1. Ambas as espumas são caracterizadas por uma disposição tridimensional de células poliédricas. Porém, para o primeiro método (figura 1a), as células mostram-se parcialmente fechadas, possuindo ligamentos ocultos. As espumas obtidas por polimerização “*in situ*” (Figura 1b), revelam células totalmente abertas possuindo ligamentos densos. Algumas características estruturais destas espumas, determinadas utilizando o software SigmaScan Pro5, encontram-se na tabela 1.

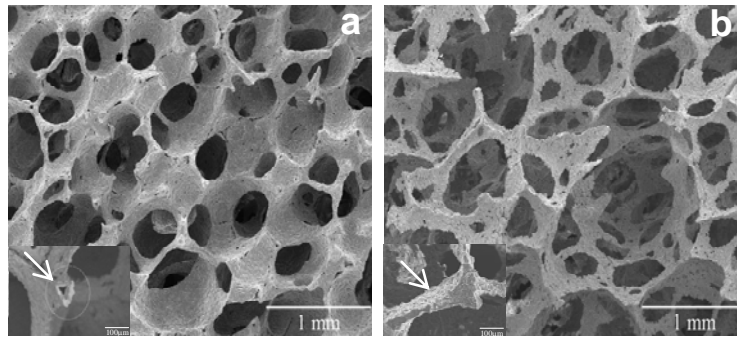


Figura 1 – Imagens MEV de espumas cerâmicas de cordierite, obtidas por: a – replicação polimérica, b – polimerização “in situ”, onde se evidencia (seta) um ligamento da respectiva espuma.

Pode-se verificar que ambos os tipos amostras possuem dimensões e espessuras de ligamentos semelhantes. Contudo, o método de polimerização “in situ” permite obter espumas de porosidade superior, mas mais frágeis devido à presença de microporosidade nos ligamentos.

Tabela 1. Parâmetros estruturais das espumas de cordierite

Parâmetro	Replicação polimérica	Polimerização “in situ”
Porosidade ¹ (%)	70-85	>90
Diâmetro médio de célula (mm)	575 ± 55	549 ± 99
Densidade relativa ²	0,21 ± 0,01	0,06 ± 0,01
Espessura de ligamentos (mm)	60-70	60-70
Força de compressão (MPa) ³	~ 1	< 0,1

1- Determinada pela equação $1 - \rho_{\text{espuma}} / \rho_s$, onde ρ_s é a densidade real da cordierite ($2,6 \text{ g.cm}^{-3}$), 2- Razão entre ρ_{espuma} e ρ_s , 3- Ensaio de compressão efectuados utilizando uma célula de carga 10kN e pratos planos de aço movendo-se a $0,5 \text{ mm min}^{-1}$.

Relativamente ao revestimento das espumas (obtidas pelo método de replicação polimérica), apresentam-se na tabela 2 algumas amostras representativas da optimização de alguns dos parâmetros experimentais envolvidos. Verifica-se que, para um mesmo teor de sólidos na suspensão de revestimento, a adição de surfactante reduz ligeiramente o teor de revestimento na espuma (A vs B). Aparentemente, a aderência na superfície é também reduzida com a presença de surfactante, mas vários factores podem estar envolvidos, tais como o teor e a dispersão do zeólito depositado na superfície da espuma. Por exemplo no caso da amostra C, possuindo um menor teor inicial de sólidos na suspensão, a adição de ligante na suspensão permite obter um teor de zeólito semelhante ao obtido em A, mas a perda de massa por aderência piorou significativamente. Esta perda associa-se à má dispersão do zeólito na superfície da espuma, uma vez que a presença de ligante aumenta a aderência do revestimento no suporte (ver C vs D).

Tabela 2. Revestimento de espumas de cordierite com o zeólito ZSM5

Amostras:	A	B	C	D	E
Suspensão (% massa):					
Sólidos	18,9	18,9	15,7	15,7	18,9
Surfactante	----	0,7	----	----	0,7
Ligante	----	----	0,7	1,1	0,7
Espuma (% teor de sólidos)	12,7	11,2	13,3	12,8	10,2
Aderência - Perda de massa (%) ¹	0,4	0,6	1,6	0,5	0,5

1- Teste efectuado por imersão da espuma num banho ultra-sónico durante 1h.

Por outro lado, quando na presença dos dois aditivos, ligante e surfactante (E), apesar da semelhança do teor de revestimento introduzido e da perda de massa face a A ou B, obteve-se melhorias significativas na homogeneidade do revestimento. Um outro parâmetro em estudo é o pré-revestimento das espumas com um polímero catiónico, que tem revelado resultados positivos não só na dispersão e homogeneização do zeólito na superfície da espuma de cordierite, como na introdução de teores mais elevados de revestimento (17% em massa) para suspensões de 15,7% de sólidos em suspensão.

No que se refere aos ensaios catalíticos da espuma revestida com zeólito Pt/ZSM5, apresentam-se na Figura 2 os valores de conversão em função da temperatura, obtidos na oxidação total do isopropanol, utilizando uma espuma revestida com 9 % (p/p) de PtZSM5 (Pt < 0,1%). Os resultados evidenciam conversões totais mesmo a baixa temperatura (160 °C), a que correspondem elevadas selectividades para CO₂ (86%).

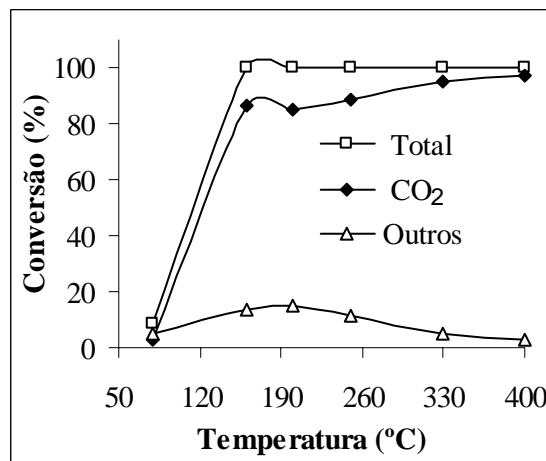


Figura 2 – Oxidação de isopropanol sobre espuma revestida com zeólito Pt/ZSM5

Agradecimentos

Os autores agradecem à Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT) o financiamento deste trabalho através do Projecto POCI/QUE/57168/2004. Agradecem igualmente a Diamantino Dias (Rauschert Portuguesa Ltd.) pela oferta do precursor cerâmico, a António Moreira (Flexipol-Espumas Sintéticas S.A.) pela oferta das espumas de poliuretano e a Xavier de Sequeira (Eka Chemicals) pela oferta do polímero catiónico.

Referências

- [1] F.A. Costa Oliveira, S. Dias, J. Mascarenhas, J.M.F. Ferreira, S. Olhero, D.Dias, Materials Science Forum, 455-456 (2004) 177.
- [2] K. Schwartzwalder, A.V. Somers, U.S. Patente nº 3 090 094 (1963).
- [3] P. Sepulveda, American Ceramic Society Bulletin, 76 (1997) 61
- [4] P. Avila, M. Montes, E. E. Miro, Chemical Engineering Journal, 106 (2005), 25.
- [5] E.R. Silva, N. Correia, J. M. Silva, F. A. C. Oliveira, F. R. Ribeiro, J. C. Bordado, M. F. Ribeiro, Polimery, 5 (2007) 52.