

DECOMPOSIÇÃO CATALÍTICA DO METANO SOBRE $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ SINTETIZADO PELO MÉTODO DA RÉPLICA

BARROS. A.P.S.¹, ALMEIDA. R. M.², SOUZA. F.T.C³ e TENÓRIO.N.V.N⁴

¹ Universidade Federal de Alagoas, Departamento de Engenharia Química

² Universidade Federal de Alagoas, Departamento de Química

³ Universidade Federal de Alagoas, Departamento de Química

⁴ Universidade Federal de Alagoas, Departamento de Química

E-mail para contato: andrezapsbarros@hotmail.com

RESUMO – O descarte inadequado do filtro de cigarro contribui para a degradação dos solos e lençóis freáticos devido às substâncias tóxicas presentes no filtro, haja vista que o tempo para o filtro se decompor naturalmente no meio ambiente é de aproximadamente 5 anos. Portanto, este trabalho propõe o uso de filtros de cigarros descartados no meio ambiente como template na obtenção de alumina. A alumina foi obtida através do método da réplica, utilizando-se o filtro de cigarro como réplica, seguido de impregnação de óxido de ferro. O catalisador obtido $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ foi caracterizado e submetido a testes catalíticos na reação de decomposição do metano a 600, 700 e 800 °C com fluxo de $\text{N}_2:\text{CH}_4$ 6:1, a 35 ml/min. A caracterização por análise térmica do catalisador após o teste de decomposição do metano, mostrou 4% de perda de massa referente ao carbono depositado no leito catalítico.

1. INTRODUÇÃO

Anualmente são descartados cerca de 4,5 trilhões de unidades de filtros de cigarros no mundo. A composição básica do filtro de cigarro após o uso é material celulósico, carvão (filtro dos produtos da queima do tabaco) e produtos provenientes da queima do cigarro. Sua degradação no meio ambiente pode levar de 5-10 anos (Ind. Eng. Chem, 2010). Logo, trabalhos que reportem o uso de filtros de cigarro descartado no meio ambiente são de extremo interesse. Entretanto, poucos trabalhos são encontrados na literatura científica sobre o reaproveitamento de filtro de cigarro, dentre estes: a utilização do filtro de cigarro como inibidor corrosivo (Ind. Eng. Chem, 2010) e para a produção de carvão ativo (Pat. Appl. Publ. 2009). No Brasil são encontrados trabalhos que reaproveitam os filtros de cigarros na influência do crescimento de feijão (Canon, 2010) na fabricação de papel (Kogaku, 2005), produção de tecido (Nat. Prod. Commun. 2009) e processo de hidrossemeadura (Tonon, 2012).

Assim, este trabalho propõe o uso de filtros de cigarro descartado no meio ambiente como réplica na obtenção de catalisadores. Logo que, o método da réplica proporciona a obtenção de materiais no formato do corpo de prova, no caso o filtro de cigarro. Cabe salientar que catalisadores

com dimensões pré-determinadas são amplamente utilizados na indústria química, uma vez que sistemas catalíticos heterogêneos apresentam inúmeras vantagens quando comparados aos homogêneos, sejam elas: facilidade de separação do catalisador e dos produtos, baixo custo para limpeza, boa estabilidade térmica, maior facilidade de recuperação e reutilização do catalisador.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

A obtenção dos catalisadores foi realizada em duas etapas: síntese do suporte catalítico (alumina) utilizando o método da réplica (Hotza, 2007); impregnação de óxido de ferro na alumina obtida.

Foi preparada uma solução com 1,0 g de Al_2O_3 dissolvidos em 3,0 mL de água deionizada. Em seguida adicionou-se 0,009 mL de poliacrilato de amônia (Darvan C-N) e 0,1 g (10% em relação a Al_2O_3) de argila bentonita sódica sob agitação mecânica. Em seguida, os filtros de cigarro foram imersos e encharcados. Os filtros foram retirados da solução e deixados secar ao ar por 24 h. Em seguida, o material passou por diferentes etapas de calcinação: 450 °C por 30 min, com taxa de aquecimento de 1°C/min; 700 °C por 10 minutos, com taxa de aquecimento de 5°C/min; 900 °C por 180 min, com taxa de aquecimento de 5 °C/min; 1500 °C por 60 min, com taxa de aquecimento de 5 °C/min. Após o processo de calcinação, os suportes catalíticos foram submetidos à impregnação úmida do metal, utilizando-se como precursor o $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (Sigma-Aldrich), seguido de calcinação a 550°C por 4 horas, obtendo o catalisador denominado $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

A fim de obter informações sobre a atividade catalítica do catalisador obtido, foram realizados testes de decomposição catalítica do metano. As reações de decomposição catalítica do metano foram conduzidas a 600 °C, 700 °C e 800 °C num reator tubular vertical de quartzo, de leito fixo. Inicialmente os catalisadores foram reduzidos a 600 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min sob fluxo de hidrogênio. Após a redução o H_2 foi substituído pela mistura de $\text{N}_2:\text{CH}_4$ 6:1 com fluxo de 35 mL/min deixado em contato com o catalisador durante 30 minutos.

2.1. Caracterização das Amostras

A alumina antes e após a impregnação do Fe foi caracterizada por análises de difração de raios-x (DRX), Termogravimetria (TG) e Microscopia eletrônica de varredura (MEV).

DRX: Foram realizadas no equipamento Shimadzu modelo XRD-6000 como fonte de radiação de $\text{CuK } \alpha$, com voltagem de 30 Kv, corrente de 30 mA e filtro de Ni. Os dados foram coletados na faixa de 2θ de 15-100 graus com velocidade de goniômetro de 2°/min com passo de 0,02 graus.

Análises termogravimétricas: As análises foram realizadas no equipamento Shimadzu TGA-50, sob atmosfera de nitrogênio na faixa de temperatura de 25 a 900 °C, com velocidade de aquecimento de 10°C/min e sob atmosfera de oxigênio na faixa de temperatura de 25 a 900 °C, com velocidade de aquecimento de 10°C/min.

Microscopia eletrônica de varredura: Foram realizadas no microscópio eletrônico de varredura

Shimadzu de 15 kV, modelo SSX-550 Superscan, com filamento de tungstênio. As amostras receberam recobrimento com o ouro em plasma de argônio.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Após o processo de calcinação, ou seja, eliminação do filtro de cigarro foi possível observar que a alumina manteve a forma do filtro de cigarro. Após a obtenção da alumina, fez-se a ancoragem de partículas metálicas de Fe. Conforme mostra a Figura 1, observam-se as imagens: a) Al_2O_3 , b) Al_2O_3 impregnado com ferro, c) Al_2O_3 impregnado com ferro após calcinação, d) Al_2O_3 após a reação de decomposição do metano.

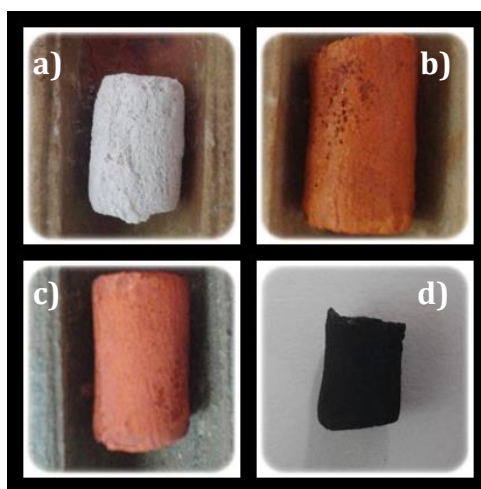


Figura 1: a) Al_2O_3 , b) Al_2O_3 impregnado com ferro, c) Al_2O_3 impregnado com ferro após calcinação, d) Al_2O_3 após a reação de decomposição do metano.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura da alumina, conforme mostra a Figura 2, apresenta um material com superfície rugosa e porosa, exatamente como o material de partida usado para a réplica. Tal porosidade é devido ao processo de degradação térmica do filtro.

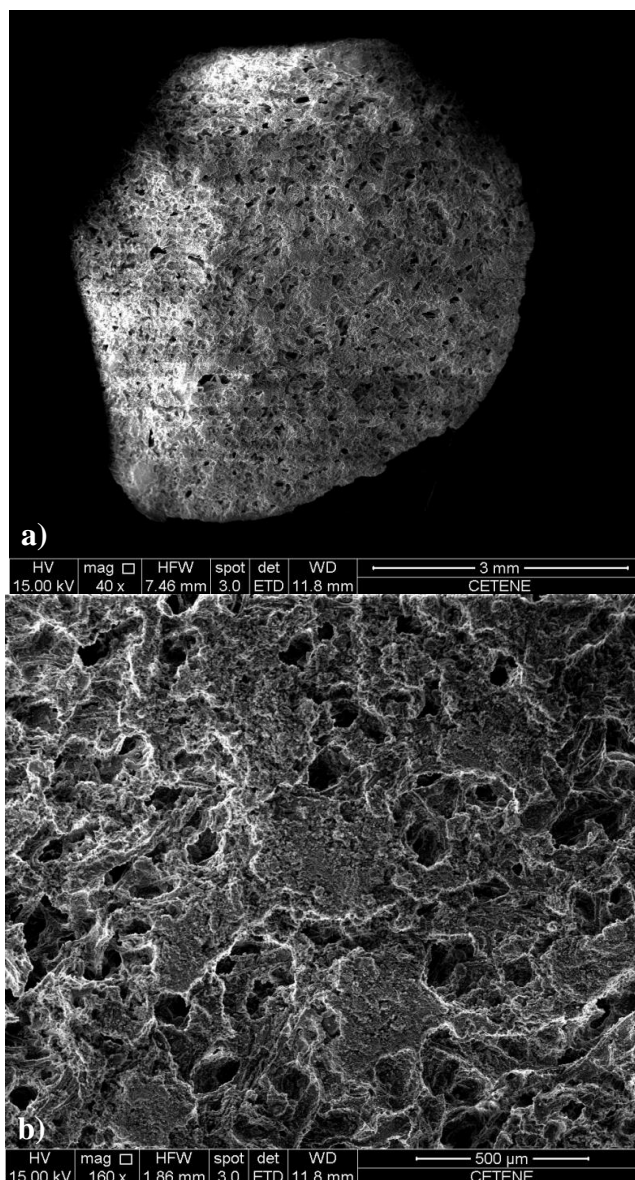


Figura 2: Micrografias de MEV da amostra de Al_2O_3 com zoom de 40x (a) e 160x (b).

Após os testes catalíticos de decomposição do metano os catalisadores foram caracterizados por raios-X e análise térmica.

Nos difratogramas de raios-X, dos catalisadores após as reações catalíticas a 600, 700 e 800 °C, conforme mostra a Figura 3, são observados perfis semelhantes e característicos do ferro e da alumina tipo gama, de acordo com a data base JCPDS-10-0425 do Centro Internacional para Informações de Difração. Picos característicos da fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ foram observados nas reações de temperatura 600 °C, 700 °C e 800 °C com valores de $2\theta = 37.9^\circ, 43.14^\circ, 61.38^\circ$ e 66.7° , $2\theta = 37.8^\circ, 43.06^\circ, 61.32^\circ, 66.68^\circ$, e $2\theta = 37.88^\circ, 43.02^\circ, 61.32^\circ, 66.72^\circ$ respectivamente (GALETTI, 2011). Seguindo a mesma linha de temperatura das reações têm-se os picos característicos da fase magnetita Fe_3O_4 .

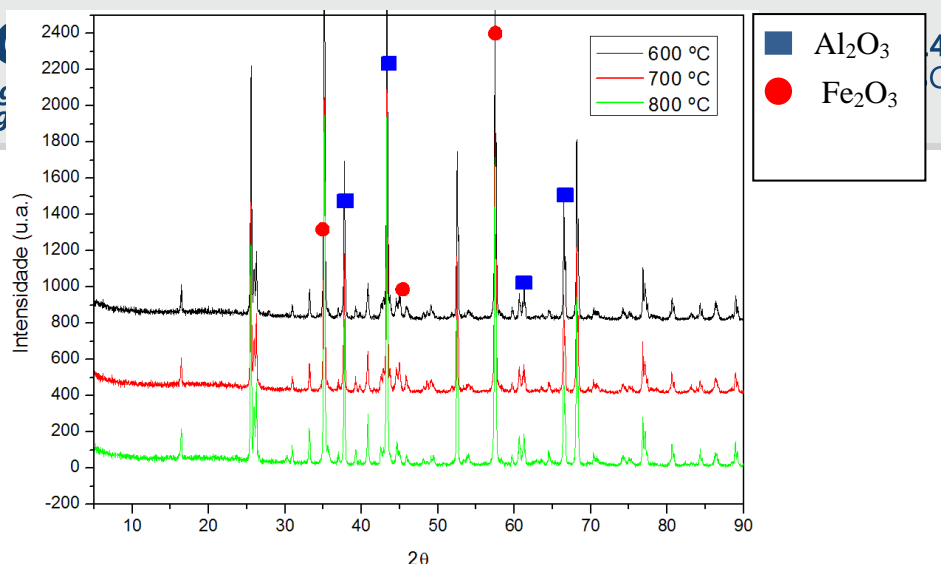


Figura 3: Difratogramas de raios-x dos catalisadores Fe/Al₂O₃ após as reações de decomposição do metano nas temperaturas de reação de 600 °C, 700 °C e 800 °C.

Conforme mostra a Figura 4, foram realizadas análises térmicas do material após a reação de decomposição química do metano para determinação da perda de massa do material carbonáceo depositado no leito catalítico. Analisando o termograma do Fe/Al₂O₃ nas temperaturas estudadas, observou-se cerca de 4% de perda de massa referente ao carbono depositado no leito catalítico. Analogamente, esses valores correspondem a valores baixos de conversão do metano, 2%. Tal fato é explicado uma vez que o processo de redução do catalisador óxido de Fe para Fe metálico não foi efetivo, visto que nos difratogramas são observados apenas os picos do óxido de ferro.

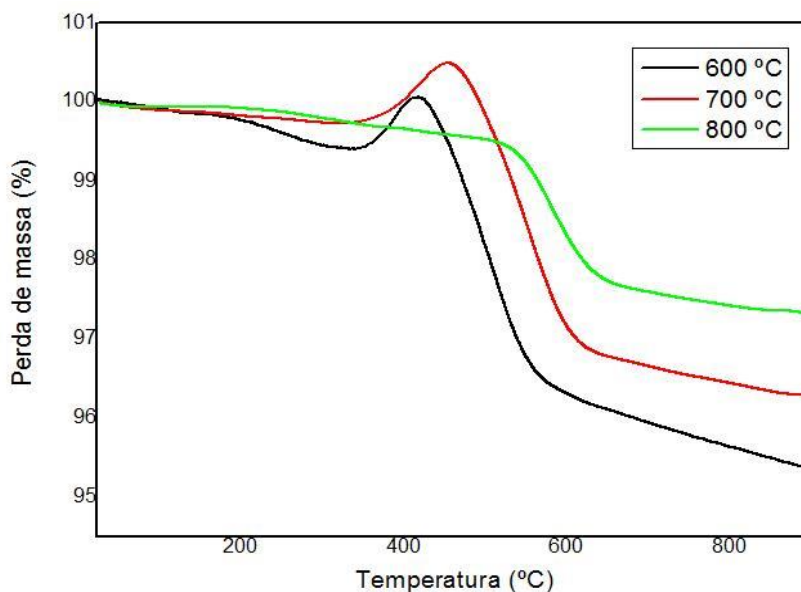


Figura 4: Termograma das reações de decomposição do metano sobre catalisador de Fe/Al₂O₃.

4. CONCLUSÕES

Com base nos resultados apresentados pode-se afirmar que as aluminas formadas obtiveram o formato do filtro e apresentaram resistência ao toque efetuado com uma espátula. Os catalisadores de Fe apresentaram baixo rendimento nas temperaturas estudadas, 600 °C, 700 °C e 800 °C de reação e temperatura de 600 °C de redução, com perda de massa na faixa de 4%, referente ao carbono depositado no leito catalítico. Logo que, a escolha da temperatura de redução deve-se a observações feitas na literatura. Porém, o trabalho prever o uso de outros metais como níquel e cobalto, que de acordo com a literatura apresentam melhores resultados.

5. REFERÊNCIAS

Ind. Eng. Chem. Res. (2010), 49, 3986–399

MISU, M.; CANO, R.; DANTAS, REINALDO.; NAKAYAMA, R.; Influência do Cigarro no Crescimento de Plantas de Feijão, Junho, 2010.

Pat. Appl. Publ. 2009; 2009113789.

KOGAKU, K. R.; Preparation of activated carbons from cigarette butts, 2005, 31, 80–83.

Recovery and purification of nicotine from waste tobacco by aqueous two-phase system/reverse extraction. Nat. Prod. Commun. 2009, 4, 1093–1094.

BRITTO, J. M.; OLIVEIRA, S. B.; RABELO, D.; RANGEL, M. C.; *Catal. Today* 2008, 133-135, 582.

HOTZA, D.; RAMBO, R. C.; OLIVEIRA, N. P. A.; MORAES, G. E.; SOUZA, E.; QUINTERO, W. M.; ESCOBAR, A. J.; SILVEIRA, B. C.; Decomposição Térmica de Espumas de Poliuretano para Fabricação de Vitocerâmica Celular de $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (LZSA) (Química Nova, 2007).

TONON, L. F.; VALENTE, P. G. J.; CAROLO, C. L.; BERALDO, N. P.; A Utilização de Bitucas de Cigarro Recicladas em Projetos de Hidrossemeadura (2012).

M.Z. KASSAEE, HASSAN MASROURI, FARNAZ MOVAHEDI. Sulfamic acid-functionalized magnetic Fe_3O_4 nanoparticles as an efficient and reusable catalyst for one-pot synthesis of α -amino nitriles in water. *Applied Catalysis A: General*, 395 (2011) 28–33.

GALETTI, A.E., GOMES, M.F., ARRUA, L.A. *Applied Catalysis A: General*, 408, 2011.