

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

Ida Eunice Favarin Pozzobom

**PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE ESPUMAS  
VITROCERÂMICAS (LZSA) COMO SUPORTES CATALÍTICOS  
NA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DO ETANOL**

Florianópolis  
2015



Ida Eunice Favarin Pozzobom

**PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE ESPUMAS  
VITROCERÂMICAS (LZSA) COMO SUPORTES CATALÍTICOS  
NA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DO ETANOL**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina para obtenção do Grau de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Pedro  
Novaes de Oliveira  
Coorientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup> Eliandra de  
Sousa Trichês

Florianópolis  
2015

Pozzobom, Ida Eunice Favarin

Processamento e caracterização de espumas vitrocerâmicas (LZSA) como suportes catalíticos na produção de hidrogênio a partir do etanol / Ida Eunice Favarin Pozzobom; orientador, Antonio Pedro Novaes de Oliveira; coorientador, Eliandra de Sousa Trichês - Florianópolis, SC, 2015. 140 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Inclui referências

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. *Gelcasting*. 3. Espumas vitrocerâmicas. 4. Materiais celulares. 5. Suporte catalítico. I. Oliveira, Antonio Pedro Novaes. II. Trichês, Eliandra de Sousa. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. IV. Título.

Ida Eunice Favarin Pozzobom

**PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE ESPUMAS  
VITROCERÂMICAS (LZSA) COMO SUPORTES CATALÍTICOS  
NA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DO ETANOL**

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do Título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Florianópolis, 27 de março de 2015.

---

Prof. Dr. Antonio P. N. de Oliveira  
Orientador (EMC/UFSC)

---

Prof. Dr<sup>a</sup> Eliandra S. Trichês  
Coorientadora (UNIFESP)

---

Prof. Dr. Antonio P. N. de Oliveira  
Coordenador - PGMAT

**Banca Examinadora:**

---

Prof. Dr. Murilo D. M. Innocentini  
(UNAERP)

---

Prof. Dr. Oscar R. K. Montedo  
(UNESC)

---

Prof. Dr. Fernando dos S. Ortega  
(FEI)

---

Prof. Dr. Guilherme M. de O. Barra  
(UFSC)

---

Prof. Dr. Luiz F. Dias Probst  
(UFSC)



*Dedico este trabalho à memória de meus pais Alécio e Cicília, com todo o meu amor, admiração e infinita gratidão. Saudades!*





## AGRADECIMENTOS

Antes de tudo, agradeço a **Deus** pela força diária que sempre me renova.

Aos meus pais: **Alécio** (in memorian) e **Cicília** (in memorian) que me ensinaram a ser persistente, batalhadora e, principalmente, a ter fé.

Ao meu marido **Luiz Fernando** e aos meus filhos **Fernanda** e **Rodrigo** pelo amor, paciência, incentivo, confiança e por sempre estarem ao meu lado em todos os momentos desta etapa de minha vida.

Aos meus **irmãos** (Valdir, José Marcos e Luiz) e minhas **irmãs** (Lourdes, Salete, Terezinha e Ivonete), pela grande torcida, força e orações. Também aos meus **sogros** (Olindo e Gleni), pelas orações.

Ao professor **Antônio Pedro Novaes de Oliveira** pelo incentivo e orientação deste trabalho. A professora e coorientadora **Eliandra de Sousa Trichês**, pelo carinho e contribuição para o desenvolvimento desse trabalho.

Aos professores **Fernando dos S. Ortega**, **Guilherme M. de O. Barra**, **Luiz F. Dias Probst**, **Murilo D. M. Innocentini** e **Oscar R. K. Montedo**, pela participação na banca examinadora, contribuindo para o aprimoramento desse trabalho.

Ao professor **Luiz F. Dias Probst**, pela confiança e dedicação a mim atribuída na realização da parte de catálise heterogênea no LABOCATH-Departamento de Química/UFSC; pela ajuda na montagem da unidade catalítica de bancada e discussões diretas sobre os resultados. À professora **Sônia M. H. Probst**, por ter me encaminhado para esta aplicação.

Aos Professores **João Batista R. Neto** e **Karina Donadel**, pelos ensinamentos e amizade durante os momentos de convivência.

Ao secretário do PGMAT, **Rogério Antônio Campos**, por todo auxílio prestado.

A todos os meus colegas e amigos dos laboratórios da UFSC: **CERMAT**, **LABMAT**, **LCME**, **LAMATE**, **POLICOM**, **LCMI**, **Laboratório de Espectrometria Atômica** e **Laboratório de Farmacotécnica Cosmetologia**, que possibilitaram a realização de análises e uso de materiais, contribuindo consideravelmente para o desenvolvimento e conclusão deste trabalho.

Aos colegas e amigos do Laboratório de Materiais Vitrocerâmicos do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC: **Alexandre B. Teixeira**, **Bianca G.O. Maia**, **Caroline Martendal**, **Fabiano R. Pereira**, **Francielly R. Cesconeto**, **Guilherme Gralik**, **Jaime D. Teixeira**, **Luyza B. Teixeira**, **Marcelo T. Souza**, **Sabrina Arcaro**, **Viviane K. Fernandes**, pela amizade e colaboração nos experimentos laboratoriais.

Em especial, às amigas: **Anelise C. Carvalho**, **Angela M. G. Contreras**, **Carla F. dos Santos**, **Denise Kronbauer**, **Deyse G. Gomes**, **Graziela G. Moraes**, **Karine Zepon**, **Tatiana G. P. Vásquez**, **Verónica M. Argüello**; pessoas incríveis que sempre estiveram dispostas a me ajudar. Imensa gratidão e carinho hoje e sempre!

Aos bolsistas de iniciação científica **Eloisa M. Bascheroto** e **Mariana de Souza**, pela amizade e colaboração nos experimentos laboratoriais.

Ao **IFSC- Câmpus Florianópolis**, por conceder-me afastamento por dois anos, para realização do doutorado.

Ao professor do IFSC-Câmpus Florianópolis, **Manoel Alfredo Pereira**, pela ajuda incondicional no corte das amostras, sugestões e companheirismo.

Aos professores da **Assessoria de Química e Biologia do IFSC- Câmpus Florianópolis**, pela compreensão e companheirismo.

A **UFSCar**, pelas análises de permeabilidade; a **UFOP** e **UFPR**, pelas análises Raman.

Às amigas **Rosana Balzer** e **Daniela Z. Mezalira**, pela amizade e contribuições com seus conhecimentos em catálise heterogênea.

À **Universidade Federal de Santa Catarina**, ao **Departamento de Engenharia Mecânica** e ao **Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais**, pela infraestrutura disponibilizada para a realização deste trabalho. Agradece-se, igualmente, a **FAPESC/ CNPQ**, projeto PRONEX T.O. N° 17431/2011-9, pelos recursos financeiros.

Enfim, a **todos** aqueles que, de maneira direta ou indireta, contribuíram para a realização deste trabalho.

**A todos meu muito obrigada!**

*“A persistência é o melhor  
caminho do êxito”*

Charles Chaplin



## RESUMO

Espumas vitrocerâmicas pertencentes ao sistema  $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (LZSA) foram preparadas com sucesso pelo método de gelcasting. Este método associado à aeração das suspensões cerâmicas contendo um agente espumante (Alkolan CP 30 EG) permitiu a produção de estruturas com elevada porosidade aberta ( $> 90\%$ ), com poros tendendo à forma esférica, elevada interconectividade celular e boa resistência mecânica à verde. Alguns parâmetros de processo, como por exemplo, variação no teor de sólidos da suspensão cerâmica, quantidade de monômeros orgânicos e de agente espumante, foram estudados a fim de se estabelecer correlações destes com as características do produto final. As espumas vitrocerâmicas obtidas foram impregnadas (com nitrato de níquel e nitrato de cobalto hexahidratados), calcinadas, reduzidas e avaliadas como suportes catalíticos frente à reação de decomposição de etanol, nas temperaturas de 550 e 700 °C. Os produtos gasosos e líquidos das reações foram analisados por cromatografia gasosa e os materiais sólidos (materiais carbonáceos) foram analisados por TG/DSC, Raman e MET. Os resultados mostraram que os materiais estudados foram ativos para a produção de hidrogênio. O aumento do teor metálico e/ou temperatura resultou em maior conversão do etanol e maior produção de hidrogênio. Este resultado foi maior para as reações usando o Ni como fase ativa, indicando ser melhor catalisador para a reação de decomposição do etanol. Todas as reações levaram a deposição de carbono nanoestruturado (nanofibras e/ou nanotubos de carbono).

**Palavras-chave:** *Gelcasting*. Espumas vitrocerâmicas. Materiais celulares. Suporte catalítico.



## ABSTRACT

Glass-ceramics foams belonging to the  $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (LZSA) were successfully prepared by gelcasting method. This method associated with the aeration of ceramic suspensions containing a foaming agent (30 EG Alkolan CP) allowed the production of structures with a high open porosity (> 90%), with spherical pores, high cellular interconnectivity and good green mechanical strength. Some process parameters, such as changes in the solid content of the ceramic suspensions, the amount of organic monomers and foaming agent were studied in order to establish correlations with the characteristics of the final product. The obtained glass-ceramic foams were impregnated (with nickel nitrate and cobalt nitrate hexahydrated), calcined, reduced and evaluated as catalyst supports in the ethanol decomposition reaction at temperatures of 550 to 700 °C. Gaseous and liquid products of the reactions were analyzed by gas chromatography and solid materials (carbonaceous materials) were analyzed by TG/DSC, Raman and TEM. The results showed that the studied materials were active for hydrogen production. By increasing the metal content and/or temperature resulted in higher conversion of ethanol and hydrogen production. This result was higher for the reactions using Ni as active phase, indicating that it is a better catalyst for the decomposition reaction of ethanol. All reactions lead to deposition of nanostructured carbon (nanofibers and/or carbon nanotubes).

**Keywords:** Gelcasting. Glass-ceramic foams. Cellular materials. Catalyst support.





## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Materiais celulares do tipo: a) <i>honeycombs</i> com diferentes formatos de células abertas; b) espumas com células abertas. ....	33
Figura 2: Esquema do processamento utilizado no método da réplica..	34
Figura 3: Esquema do processamento utilizado no método da fase de sacrifício.....	35
Figura 4: Esquema do processamento utilizado no método da espumação direta.....	37
Figura 5: Esquema do processamento utilizado no processo <i>gelcasting</i> de espuma.....	39
Figura 6: Esquema do processo de formação de gel.....	40
Figura 7: Esquema representativo do processo de micelização e efeito da tensão superficial em função da concentração de surfactante.....	42
Figura 8: Variação típica da espumabilidade em função da concentração de surfactante em fase líquida.....	44
Figura 9: Esquema da drenagem das bolhas. F simboliza o sentido do fluxo das bolhas. Em detalhe a formação do canal de Plateau.....	45
Figura 10: Representação esquemática do processo de: a) coalescimento das bolhas, b) efeito de surfactantes.....	46
Figura 11: Representação esquemática do mecanismo de maturação de Ostwald.....	46
Figura 12: Curva tensão-deformação representativa do comportamento de uma espuma cerâmica sob compressão.....	48
Figura 13: Modelo cúbico para cerâmica celular com células abertas. a) célula não deformada; b) fratura frágil do material.....	48
Figura 14: Principais reações que podem ocorrer durante o processo de reforma a vapor do etanol.....	57
Figura 15: Fluxograma esquemático da metodologia experimental utilizada para obtenção das espumas vitrocerâmicas pelo processo <i>gelcasting</i> de espuma.....	67
Figura 16: Representação esquemática da unidade catalítica de bancada usada na reação de decomposição do etanol. (1) etanol, (2) bomba dosadora, (3) forno, (4) reator de quartzo, (5) amostra no leito catalítico, (6) termopar, (7) gases, (8) agulha para passagem do etanol, (9) condensador, (10) seringas, (11) cromatógrafos gasosos.....	70
Figura 17: Fotografia mostrando a unidade catalítica de bancada usada na reação de decomposição do etanol. (1) forno, (2) reator, (3) condensador, (4) entrada de gás, (5) entrada de etanol, (6) controladores de temperatura, (7) saída dos produtos gasosos formados.....	71

Figura 18: Curva de distribuição granulométrica do pó vítreo do sistema LZSA. ....	79
Figura 19: Difratoograma de raios X do pó vítreo LZSA. ....	80
Figura 20: Curva de retração linear, obtida por dilatometria ótica, em função da temperatura para um compacto de pó vítreo LZSA, com velocidade de aquecimento de 10 °C/min, ao ar. ....	81
Figura 21: Curva de expansão térmica linear do vitrocerâmico LZSA sinterizado a 980 °C/30 min, com velocidade de aquecimento de 5 °C/min, ao ar. ....	82
Figura 22: Densidade aparente dos compactos de pós do precursor vitrocerâmico LZSA queimados (sinterizados/cristalizados) em diferentes temperaturas e tempos. ....	83
Figura 23: Difratoogramas de raios X das amostras tratadas termicamente no intervalo de 700 a 950 °C, por 30 min. ....	84
Figura 24: Variação do potencial zeta para o pó vítreo LZSA com e sem adição de dispersante polimetacrilato de amônio em função do pH. ....	85
Figura 25: Curvas de tensão de cisalhamento para suspensões de pó vítreo LZSA contendo diferentes concentrações de sólidos, em volume. ....	86
Figura 26: Variação da viscosidade relativa (a 500 s <sup>-1</sup> ) em função da fração mássica de dispersante (polimetacrilato de amônio) para suspensões contendo 40%-vol. de pó vítreo LZSA.....	87
Figura 27: Curvas de tensão de cisalhamento para suspensões contendo 35%-vol. de pó vítreo LZSA, 1% de dispersante (polimetacrilato de amônio) e diferentes concentrações em volume de monômeros HMAM/MAM/MBAM em proporção molar de 3:3:1.....	88
Figura 28: Curvas de análises termogravimétrica e calorimétrica diferencial (TG-DSC) da espuma vitrocerâmica do sistema LZSA.....	90
Figura 29: Efeito da concentração do agente espumante Alkolan CP 30 EG (0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 e 1,2%) sobre a porosidade das espumas vitrocerâmicas a verde, com 35%-vol. de pó vítreo, 30%-vol. de monômeros.....	92
Figura 30: Micrografias (MEV) da superfície fraturada de espumas a verde com: (a) 0,2%; (b) 0,4%, (c) 1,0% e (d) 1,2% em massa de agente espumante (Alkolan CP 30 EG).....	93
Figura 31: Porosidade e resistência mecânica à compressão de espumas queimadas a 750 °C/30 min em função da concentração de agente espumante. ....	94
Figura 32: Porosidade, resistência mecânica à compressão (RM) e retração linear (RL) das espumas vitrocerâmicas, com 35%-vol. de pó	

vítreo LZSA, 30%-vol. de monômeros, 1% de dispersante e 0,2% de agente espumante, em função da temperatura de queima. ....	95
Figura 33: Queda de pressão nas cinco amostras de suportes/espumas vitrocerâmicas, com 0,2 % de agente espumante, queimadas a 750 °C/30 min. ....	96
Figura 34: Constante de permeabilidade Darciana (k1) e não-Darciana (k2) da literatura e das espumas vitrocerâmicas, com 0,2% de agente espumante, queimadas a 750 °C/30 min (em destaque no círculo). ....	97
Figura 35: Difractogramas de raios X: (a) da espuma vitrocerâmica queimada a 750 °C/30 min; (b) impregnada com sal de cobalto e calcinada a 700 °C/5 h; (c) após a redução a 700 °C/2 h, com 10% (em massa) de Co; (d) da espuma vitrocerâmica impregnada com sal de níquel e calcinada a 700 °C/5 h; e (e) após a redução a 700 °C/2 h, com 10% (em massa) de Ni. ....	100
Figura 36: Difractogramas de raios X: (a) da espuma vitrocerâmica queimada a 750 °C/30 min; (b) impregnada com sal de cobalto e calcinada a 700 °C/5 h; (c) após a redução a 700 °C/2 h, com 20% (em massa) de Co; (d) da espuma vitrocerâmica impregnada com sal de níquel e calcinada a 700 °C/5 h; e (e) após a redução a 700 °C/2 h, com 20% (em massa) de Ni. ....	101
Figura 37: Ampliação dos picos das amostras com 20% de Co (a) e 20% de Ni (b), obtidos dos DRX, utilizados para o cálculo dos diâmetros médios dos cristalitos. ....	102
Figura 38: Micrografias (MEV) e distribuição de tamanho médio de poros: (a-b) suporte catalítico preparado com 0,2% de agente espumante e queimado a 750 °C/30 min, (c-d) catalisador suportado com 10% de Co, (e-f) catalisador suportado com 10% de Ni. ....	103
Figura 39: Espectros de EDS das espumas vitrocerâmicas impregnadas com (a) 10% de Co e (b) 10% de Ni. ....	104
Figura 40: Micrografia (FEG-MEV) dos metais suportados nas espumas vitrocerâmicas: (a) 20% de Co e (b) 20% de Ni. ....	105
Figura 41: Seletividade em hidrogênio, nas reações de decomposição do etanol, a 550 °C e 700 °C, usando espumas vitrocerâmicas (suportes catalíticos) com 0,2% de agente espumante, impregnadas com diferentes porcentagens de Ni (10, 20 e 30%, em massa), em função do tempo. ....	107
Figura 42: Produtos de decomposição do etanol, com o suporte catalítico impregnado com 20% de Ni, em função do tempo, nas temperaturas de: (a) 550 °C e (b) 700 °C. ....	109
Figura 43: Fotografia mostrando (a) o reator com a amostra antes da reação, (b) após o processo catalítico. ....	110

Figura 44: Curvas de TG/DSC do material carbonáceo produzido após 120 min da reação de decomposição do etanol, a 550 °C: (a) 10% de Co, (b) 20% de Co, (c) 30% de Co, (d) 10% de Ni, (e) 20% de Ni, (f) 30% de Ni e a 700 °C: (g) 20% de Ni (% em massa), após 120 min de reação. ....	112
Figura 45: Espectros Raman de amostras de carbono obtidas após 120 min de reação, usando como fases ativas: (a) Co, a 550 °C e (b) Ni, a 550 e 700 °C. ....	113
Figura 46: Imagens de MET do material carbonáceo formado após 120 min de reação, a 550 °C, usando como material ativo: (a) 10% de Co, (b) 10% de Ni, (c) 20% de Co, (d) 20% de Ni, (e) 30% de Co e (f) 30% de Ni, (% em massa). ....	116
Figura 47: Imagens de MET do material carbonáceo formado após 120 min de reação, a 700 °C, usando como material ativo 20% de Ni (% em massa). ....	117

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Materiais e reagentes utilizados neste trabalho. ....	65
Tabela 2: Dados de porosidade e resistência mecânica à compressão das espumas vitrocerâmicas sinterizadas/cristalizadas a 750 °C/30 min, com 35%-vol. de pó vítreo, 30%-vol. de monômeros e 0,6% em massa de agente espumante. ....	89
Tabela 3: Valores de porosidade e resistência mecânica das espumas vitrocerâmicas produzidas com diferentes porcentagens de pó vítreo LZSA e/ou monômeros e sinterizadas/cristalizadas a 750 °C/30 min, com 0,6%, em massa, de agente espumante. ....	91
Tabela 4: Área superficial específica das espumas produzidas nas diversas concentrações de agente espumante. ....	94
Tabela 5: Teor metálico real do metal impregnado e área superficial específica ( $S_{BET}$ ) das espumas vitrocerâmicas, com 0,2% de agente espumante, impregnadas com Co e Ni , antes dos testes catalíticos. ....	98
Tabela 6: Tamanhos (diâmetros) médios de partículas metálicas obtidas por (MEV-FEG) e calculadas utilizando a equação de Scherrer. ....	105
Tabela 7: Conversão total de etanol e massa de carbono formado, nas reações de decomposição do etanol, após 120 min de reação, a 550 e 700 °C. ....	106
Tabela 8: Razão das intensidades das bandas D e G dos espectros Raman das amostras de carbono obtidas após 120 min de reação, usando como fases ativas Co e Ni. ....	115



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

APS	Persulfato de amônio
ATG	Análise termogravimétrica
BET	Brunauer-Emmett-Teller
$C_{produzido}$	Carbono produzido após certo tempo de reação
$C_{EtOH}$	Conversão do etanol
CETL	Coefficiente de expansão térmica linear
CMC	Concentração micelar crítica
CVD	Deposição química por vapor
$d_{poro}$	Diâmetro médio dos poros
D	Diâmetro médio das partículas
DIL	Análise dilatométrica
DRX	Difração de raios X
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
DTP	Distribuição de tamanho de partícula
$\varepsilon$	Porosidade
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy
Fo	Número de Forchheimer
FID	Flame Ionization Detector
HMAM	N,N,N',N'-hidroximetil acrilamida
$\Delta H^{\circ}$	Entalpia de reação padrão
ICP-MS	Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado
$I_D/I_G$	Relação entre as intensidades Raman das bandas D e G
IMAGE J <sup>®</sup>	Software de análise de imagens
$k_1$	Constante de permeabilidade Darciana
$k_2$	Constante de permeabilidade não-Darciana
$L$	Espessura da amostra
$L_i$	Medida da altura da amostra a verde
$L_f$	Medida da altura da amostra sinterizada
LABOCATH	Laboratório de Catálise Heterogênea
LCMI	Laboratório de Caracterização Microestrutural
LZSA	$Li_2O-ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$
m	Massa da amostra
$m_{Total}$	Massa total (catalisador + carbono produzido após certo tempo)
$m_{catalisador}$	Massa de catalisador usada
$\mu$	Viscosidade do fluido
MAM	Metacrilamida

MBAM	Metilenobisacrilamida
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MM	Massa molar
MWCNT	Multi-Walled Carbon Nanotube
NTCs	Nanotubos de Carbono
P	Pressão no interior de uma bolha
pH	Logaritmo comum negativo da concentração de íons hidrogênio numa solução aquosa.
$\Delta P$	Queda de pressão
PIE	Ponto isoelétrico
ppi	Poros por polegadas
PVD	Deposição física por vapor
$\rho$	Densidade
$P_i$	Pressão de entrada do fluido
$\rho_{rel}$	Densidade relativa
$P_o$	Pressão de saída do fluido
$\rho_t$	Densidade teórica
$\sigma$	Tensão de ruptura
$r$	Raio de curvatura da bolha
R	Constante dos gases
$Re_{poro}$	Número de Reynolds de poros
RM	Resistência mecânica
$R_t$ ou RL	Retração linear
SOFC	Células a combustível de óxido sólido
T	Temperatura
$T_c$	Temperatura cristalização
$T_g$	Temperatura de transição vítrea
$T_f$	Temperatura de fusão
$T_s$	Temperatura de amolecimento
$\Delta T$	Intervalo de temperatura
TG	Termograma
TCD	Thermal Conductivity Detector
TEMED	Tetrametiletilenodiamina
V	Volume
$v_i$	Volume do composto $i$ formado pela reação de decomposição do etanol
$v_s$	Velocidade superficial de escoamento
$\lambda$	Comprimento de onda dos raios X incidentes



## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	29
1.1. OBJETIVOS DO TRABALHO .....	31
1.1.1 Objetivo Geral.....	31
1.1.2 Objetivos Específicos.....	31
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	33
2.1 MATERIAIS CELULARES.....	33
2.1.1 Definição, classificação e propriedades .....	33
2.1.2 Métodos de processamento de cerâmicas celulares .....	34
2.1.2.1 Método da réplica.....	34
2.1.2.2 Método da fase de sacrifício.....	35
2.1.2.3 Método de espumação direta .....	36
2.1.2.3.1 Gelcasting de espumas cerâmicas .....	37
2.2 ESPUMAS.....	41
2.2.1 Surfactantes no preparo de suspensões .....	41
2.2.2 Formação de espumas .....	42
2.2.3 Estabilidade das espumas.....	44
2.3 PROPRIEDADES MECÂNICAS E FLUIDODINÂMICAS DAS CERÂMICAS CELULARES.....	47
2.3.1 Resistência mecânica à compressão.....	47
2.3.2 Permeabilidade.....	49
2.4 MATERIAIS VITROCERÂMICOS.....	51
2.4.1 Classificação .....	52
2.4.2 Processamento, características e aplicações .....	53
2.4.3 Sistema $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (LZSA).....	54
2.5 PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DO ETANOL.....	55
2.6 CATALISADORES E CATÁLISE.....	57
2.6.1 Catalisadores suportados.....	58
2.6.2 Reações catalíticas .....	60
2.6.3 Aplicações dos materiais estruturados .....	62
3. MATERIAIS E MÉTODOS .....	65
3.1 MATÉRIAS-PRIMAS E REAGENTES.....	65
3.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	66

3.2.1	Preparação do pó vítreo LZSA .....	66
3.2.2	Determinação do ciclo térmico para produção de espumas do sistema LZSA .....	66
3.2.3	Otimização reológica das suspensões vitrocerâmicas.....	66
3.2.3.1	Determinação de fração de sólidos, dispersante e monômeros orgânicos para o processo <i>gelcasting</i> .....	66
3.2.3.2	Determinação do sistema gelificante para a produção de espumas vitrocerâmicas .....	67
3.2.4	Preparação das espumas vitrocerâmicas pelo processo <i>gelcasting</i> .....	67
3.2.5	Preparação dos catalisadores suportados para produção de H <sub>2</sub> .....	68
3.2.6	Testes de atividade catalítica .....	69
3.2.6.1	Reação de decomposição do etanol.....	69
3.2.6.2	Cálculo da composição da fase gasosa formada.....	71
3.2.6.3	Cálculo de conversão do etanol.....	72
3.2.6.4	Cálculo do carbono depositado .....	72
3.3	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO .....	72
3.3.1	Caracterização física e química .....	72
3.3.1.1	Área superficial específica (BET).....	72
3.3.1.2	Medidas reológicas.....	73
3.3.1.3	Densidade e porosidade.....	73
3.3.1.4	Distribuição de tamanho de partícula (DTP).....	74
3.3.1.5	Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado - (ICP-MS).....	74
3.3.2	Caracterização estrutural e microestrutural.....	74
3.3.2.1	Difração de raios X (DRX) .....	74
3.3.2.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	75
3.3.2.3	Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	75
3.3.2.4	Microscopia Raman .....	75
3.3.3	Caracterização térmica.....	76
3.3.3.1	Ensaio dilatométrico (DIL) .....	76
3.3.3.2	Análises termogravimétrica (ATG) e calorimétrica diferencial (DSC).....	76
3.3.3.3	Medidas de retração térmica linear .....	76
3.3.3.4	Coefficiente de expansão térmica linear (CETL) .....	77
3.3.4	Caracterização mecânica.....	77
3.3.4.1	Resistência mecânica à compressão .....	77
3.3.5	Caracterização fluidodinâmica.....	77

3.3.5.1 Ensaio de permeabilidade .....	77
3.3.6 Caracterização cromatográfica.....	78
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	79
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO PÓ VÍTREO LZSA.....	79
4.2 COMPORTAMENTO DO PÓ VÍTREO LZSA DURANTE O PROCESSO DE QUEIMA (SINTERIZAÇÃO/CRISTALIZAÇÃO)....	80
4.3 CARATERIZAÇÃO DAS SUSPENSÕES CERÂMICAS.....	84
4.4 PRODUÇÃO DE ESPUMAS VITROCERÂMICAS.....	88
4.4.1 Determinação do sistema gelificante.....	88
4.4.2 Definição do ciclo térmico .....	89
4.4.3 Determinação da porcentagem de pó vítreo LZSA e monômeros.....	91
4.4.4 Espumas com diferentes porcentagens de agente espumante	91
4.5 CARACTERIZAÇÃO DAS ESPUMAS VITROCERÂMICAS PRODUZIDAS.....	93
4.5.1 Área superficial específica das espumas vitrocerâmicas.....	94
4.5.2 Avaliação do efeito térmico sobre as propriedades das espumas vitrocerâmicas .....	95
4.5.3 Permeabilidade a temperatura ambiente .....	96
4.6 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES SUPORTADOS..	98
4.6.1 ICP-MS e área superficial específica .....	98
4.6.2. Difractogramas de raios X .....	99
4.6.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	102
4.7 TESTES CATALÍTICOS.....	105
4.7.1 Decomposição catalítica do etanol.....	106
4.7.1.1 Seletividade em H <sub>2</sub> .....	106
4.7.1.2 Suporte catalítico impregnado com 20% (em massa) de Ni - Estudo da decomposição catalítica do etanol .....	108
4.8 CARACTERIZAÇÃO DO CARBONO PRODUZIDO.....	110
4.8.1 Análise termogravimétrica .....	111
4.8.2 Espectroscopia Raman .....	113
4.8.3 Microscopia eletrônica de transmissão (MET) .....	115
5. CONCLUSÕES.....	119
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	121

REFERÊNCIAS.....123

ANEXO - TRABALHOS ACEITOS OU PUBLICADOS EM PERIÓDICOS OU EM ANAIS DE CONGRESSO NO PERÍODO ...139

## 1. INTRODUÇÃO

As cerâmicas celulares são materiais altamente porosos (acima de 70% de porosidade), as quais são caracterizadas pela presença de células, isto é, espaços vazios entre faces e arestas sólidas interligadas (COLOMBO, 2006; REZAEI *et al.*, 2014). Devido às suas propriedades únicas, tais como baixa densidade, baixa condutividade térmica, alta área superficial e alta permeabilidade, associadas à alta refratariedade e resistência a ataques químicos (SEPULVEDA; BINNER, 1999), diversas aplicações tecnológicas contam com o uso desses materiais em filtros para metais fundidos e gases quentes, isolantes térmicos, membranas, sensores de gás, suportes para catalisadores (NOWAK *et al.*, 2013), material estrutural leve, implantes ósseos (BUJTAR *et al.*, 2012), adsorventes em ambientes poluídos (MORIWAKI *et al.*, 2011), entre outros. Tamanho, forma e distribuição das células, tamanho das janelas e grau de interconectividade, assim como a resistência mecânica também são fatores importantes que influenciam nas aplicações potenciais destes materiais (SCHEFFER; COLOMBO, 2005; SANCHES *et al.*, 2014).

Vários métodos de processamento de cerâmicas celulares foram desenvolvidos, dentre os quais o método da réplica, método do agente de sacrifício e método de espumação direta (SCHEFFLER; COLOMBO, 2005). No processamento pelo método de espumação direta destaca-se o processo *gelcasting* associado à aeração de uma suspensão cerâmica contendo um agente espumante. Este processo consiste, basicamente, na preparação de uma suspensão de pó cerâmico em solução aquosa de monômeros orgânicos, a qual é submetida à aeração e polimerização com formação de um gel, consolidando a matriz cerâmica. Após a gelificação do sistema, a espuma é então submetida às etapas de secagem e sinterização. O processo *gelcasting* permite a obtenção de materiais com geometria complexa e sem a etapa de usinagem, com células tendendo à forma esférica. Estas células são constituídas por paredes densas e microestrutura homogênea, proporcionando aumento na resistência mecânica destes materiais (SEPULVEDA, 1997; SIGMUND; BEEL; BERGSTROM, 2000). Segundo Sepulveda (1997), Sepulveda e Binner (1999) e Sepulveda *et al.* (2000), as espumas celulares, produzidas por este processo, apresentam poros abertos e interconectados (10 - 2000  $\mu\text{m}$ ) com elevadas porosidade ( $> 90\%$ ) e permeabilidade ( $k_1 = 10^{-7}$  a  $10^{-9}$   $\text{m}^2$ ).

As propriedades das espumas celulares, produzidas por *gelcasting*, podem ser controladas por meio da modificação do processo

de aeração, da composição química, tamanho de partícula do pó precursor, concentrações dos agentes espumantes, viscosidade da suspensão e, ainda, controlando-se a temperatura e o tempo de tratamento térmico para consolidação das mesmas. Assim, é possível obter espumas que podem ser adequadas para serem utilizadas em diferentes campos tecnológicos (SEPULVEDA; BINNER, 1999; ORTEGA, 2002).

Para a obtenção das espumas, neste trabalho, foram utilizados materiais vitrocerâmicos pertencentes ao sistema  $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  (LZSA). Esses materiais, relativamente novos, apresentam boa resistência química e ao choque térmico e baixo coeficiente de expansão térmica ( $4-6 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ) (MONTEDO, 2005).

Nos últimos anos, a produção de materiais vitrocerâmicos celulares vem despertando interesse por parte de pesquisadores e empresas, já que tanto as matérias-primas quanto o seu processamento, representam baixo custo relativo, o que permite a obtenção de produtos competitivos no mercado. Tais materiais podem ser usados em uma série de aplicações em diferentes setores, especialmente como componentes celulares onde as variações bruscas de temperatura estão presentes, como suportes catalíticos e filtros para exaustão de gases quentes ou difusores de chama para secagem a baixas temperaturas.

Diante deste contexto, este trabalho teve como objetivo principal o desenvolvimento e estudo detalhado da influência dos parâmetros de processamento de espumas vitrocerâmicas do sistema LZSA, através do processo *gelcasting* de espuma e, após, testá-las como suportes catalíticos. Esta aplicação foi investigada na produção de hidrogênio a partir da reação de decomposição do etanol, usando níquel (Ni) e cobalto (Co) como fases ativas do suporte catalítico/espuma vitrocerâmica.

Tal aplicação justifica-se, por exemplo, na busca por novas fontes de energia pouco poluentes, motivado principalmente pela preocupação com os problemas ambientais e a redução das reservas de fontes fósseis de energia. Assim, o interesse pelo uso do hidrogênio como combustível alternativo limpo tem aumentado, pois sua combustão resulta apenas na formação de vapor de água. Outra vantagem é a grande quantidade de energia produzida durante a sua combustão, chegando a quatro vezes mais do que para qualquer energia produzida por outros combustíveis, como metano, gasolina e carvão (ABBAS; WAN DAUD, 2010). Pode ser obtido a partir do gás natural, gasolina, diesel, metanol, etanol e até mesmo da água (ADHIKARI; FERNANDO; HARYANTO, 2007; DEMIREL, 2012). Dentre estes, o etanol vem se tornando atrativo,

visto que é originado de fonte renovável e pouco poluente e, além disso, o Brasil tem as técnicas de sua produção a partir da cana-de-açúcar (TANABE, 2010).

Dos processos de geração de hidrogênio a partir do etanol, destaca-se: decomposição, oxidação parcial, reforma a vapor e reforma autotérmica. Estas reações acontecem, quase sempre, na presença de catalisadores e em temperaturas muito superiores à temperatura ambiente. As condições favoráveis, economicamente, acontecem quando as pressões e temperaturas reacionais são baixas. Assim, o uso de catalisadores apropriados aumenta a velocidade da reação, diminuindo a necessidade de altas temperaturas e auxiliam na atividade, seletividade e estabilidade da mesma (MEZALIRA, 2011).

## 1.1. OBJETIVOS DO TRABALHO

### 1.1.1 Objetivo Geral

Processar e caracterizar espumas vitrocerâmicas do sistema  $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  (LZSA) pelo processo *gelcasting* de espuma para aplicação como suporte catalítico na produção de hidrogênio a partir da reação de decomposição do etanol.

### 1.1.2 Objetivos Específicos

- Preparar suspensões de precursor vitrocerâmico do sistema LZSA (pó vítreo) e caracterizar suas propriedades reológicas, com o propósito de selecionar suspensões estáveis e adequadas para produzir espumas vitrocerâmicas pelo processo *gelcasting* de espuma.
- Formular e produzir espumas vitrocerâmicas com diferentes concentrações de agente espumante e queimá-las (sinterização/cristalização) em diferentes temperaturas, a fim de avaliar o efeito térmico sobre as propriedades das espumas produzidas.
- Caracterizar as espumas vitrocerâmicas obtidas do ponto de vista de suas macro e microestruturas e de suas propriedades físicas, mecânicas e fluidodinâmicas.
- Impregnar (a úmido) as espumas vitrocerâmicas com Ni e Co (fases ativas) e avaliar, em diferentes temperaturas, a eficiência

catalítica das espumas impregnadas, na produção de hidrogênio a partir da reação de decomposição do etanol.



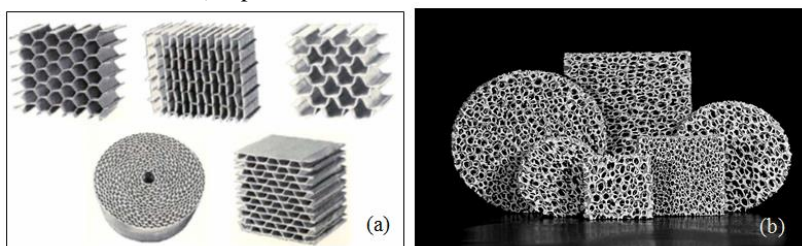
## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 MATERIAIS CELULARES

#### 2.1.1 Definição, classificação e propriedades

Os materiais celulares são formados por um arranjo espacial de faces e arestas sólidas interconectadas, que contém um fluido, geralmente o ar, em seus orifícios. São materiais com porosidade acima de 70% em volume (COLOMBO, 2006; REZAEI *et al.*, 2014). Podem ser classificados em dois grandes grupos: colmeias (*honeycombs*) e espumas (GIBSON; ASHBY, 1997). As estruturas *honeycombs* (Fig. 1a) apresentam arranjos simples, em duas dimensões, com células na forma de hexágonos, quadrados, triângulos, etc. As espumas (Fig. 1b) apresentam células orientadas aleatoriamente em três dimensões e suas células podem ser fechadas (poros individualmente isolados) ou abertas (poros interligados em toda a estrutura). Estas estruturas também podem apresentar células parcialmente abertas ou fechadas (MONTANARO *et al.*, 1998).

Figura 1: Materiais celulares do tipo: a) *honeycombs* com diferentes formatos de células abertas; b) espumas com células abertas.



Fontes: a) Grupo B2B, Soluções para Siderurgias e Fundições (2013); b) Lanik, Foam Ceramics (2012).

O interesse pelos materiais celulares deve-se, principalmente, às propriedades específicas que esses materiais apresentam, tais como baixa densidade, baixa condutividade térmica, alta permeabilidade e alta área superficial, que estão relacionadas com características próprias dos materiais cerâmicos como alta refratariedade, resistência ao choque térmico e a ataques químicos. Tais características permitem a utilização desses materiais em várias aplicações tecnológicas, dentre as principais pode-se citar: suportes catalíticos, filtros para metais fundidos e gases

quentes, isolantes térmicos e implantes porosos na área de biomateriais (SEPULVEDA; BINNER, 1999; ORTEGA *et al.*, 2003; SCHEFFLER; COLOMBO, 2005).

O método utilizado para a produção de cerâmicas celulares influencia fortemente nas características microestruturais dos materiais. Alterações na porosidade, distribuição, tamanho e morfologia dos poros podem causar um efeito significativo sobre suas propriedades e respectivas aplicações (STUDART *et al.*, 2006).

## 2.1.2 Métodos de processamento de cerâmicas celulares

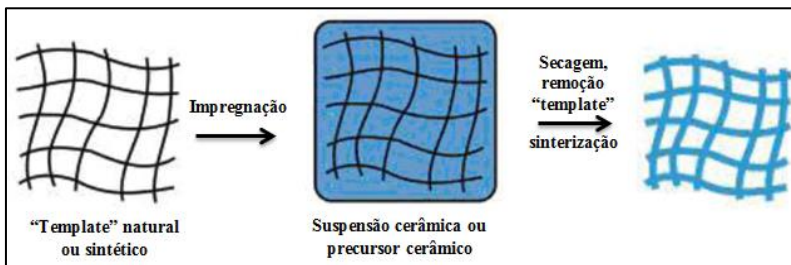
Vários métodos de processamento de cerâmicas celulares foram desenvolvidos, dentre os quais pode-se citar: o método da réplica, método da fase de sacrifício, método de espumação direta (SCHEFFLER; COLOMBO, 2005), emulsão, entre outros. O método a ser utilizado depende basicamente das propriedades finais e da aplicação desejada.

### 2.1.2.1 Método da réplica

Este método foi patenteado em 1963, por Schwartzwalder e Somers. Eles utilizaram esponjas poliméricas como modelos para preparar estruturas cerâmicas celulares de diversas composições químicas, tamanhos de poros e porosidades. O método é simples, de baixo custo e largamente utilizado na indústria cerâmica para fabricação de filtros cerâmicos.

A Fig. 2 mostra o esquema do processamento utilizado no método da réplica.

Figura 2: Esquema do processamento utilizado no método da réplica.



Fonte: Adaptado de Studart *et al.* (2006).

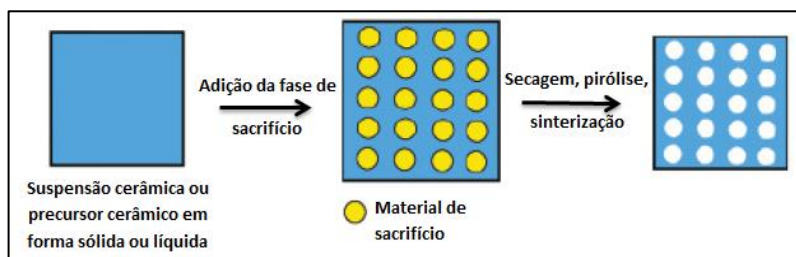
Este processamento envolve várias etapas: seleção da esponja polimérica (geralmente de poliuretano), preparação da suspensão cerâmica, impregnação, remoção do excesso de suspensão impregnada, secagem, pirólise da esponja e sinterização do material, obtendo assim, um corpo cerâmico que consiste em uma réplica da estrutura da esponja polimérica (MONTANARO *et al.*, 1998; STUDART *et al.*, 2006).

Este método permite a obtenção de cerâmicas celulares com porosidade aberta total na faixa de 40 a 95% e estrutura reticulada de poros altamente interconectados (STUDART *et al.*, 2006). Várias estruturas celulares naturais e sintéticas podem ser usadas como *template*. A reologia da suspensão de impregnação e sua aderência na esponja polimérica são as etapas cruciais do processo. Outro detalhe é que, durante o aquecimento, além de gerar gases tóxicos devido à extração do material orgânico, pode ocorrer falhas macroscópicas nos *struts* cerâmicos, comprometendo a resistência mecânica do material. Zheng *et al.* (2012), por exemplo, prepararam materiais de fibras ocas de  $\text{TiO}_2$ , usando fibras de algodão como molde. Estas apresentaram algumas fraturas, devido à extração do material orgânico/*template*, com diâmetros internos dos poros na faixa de 3 a 10  $\mu\text{m}$  e uma boa atividade catalítica, devido a eficaz área para adsorção em reação catalítica.

### 2.1.2.2 Método da fase de sacrifício

O método da fase de sacrifício (Fig. 3) consiste basicamente na mistura homogênea de um material de sacrifício em uma suspensão/precursor cerâmico, que é removido durante a queima, gerando materiais macroporosos que exibem o negativo da réplica do modelo original do material de sacrifício (STUDART *et al.*, 2006).

Figura 3: Esquema do processamento utilizado no método da fase de sacrifício.



Fonte: Adaptado de Studart *et al.* (2006).

Uma grande variedade de materiais de sacrifício pode ser utilizada como formadores de poros, incluindo orgânicos naturais e sintéticos, sais, líquidos, metais e compostos cerâmicos. A utilização de óleos relativamente voláteis como uma fase de sacrifício em emulsões aquosas e não aquosas tem sido uma alternativa para a fabricação de cerâmicas celulares por este método (STUDART *et al.*, 2006). Gao *et al.* (2013) produziram esferas ocas de óxido de gadolínio ( $Gd_2O_3$ ) dopadas com terras-raras, em larga escala, usando esferas de poliestireno (PS) como modelo de sacrifício e ureia como agente de precipitação. Os resultados indicaram que as amostras eram compostas por esferas ocas e uniformes de  $Gd_2O_3$ , com tamanho médio de partícula de aproximadamente 2,3  $\mu m$ .

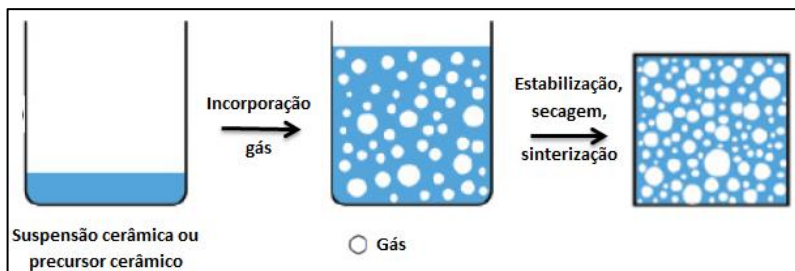
As principais vantagens desse método são: *template* facilmente incorporado na fase contínua por simples agitação ou mistura, obtenção de pequenos tamanhos de poros quando se usa líquidos imiscíveis e facilidade na remoção do molde. Outra vantagem, em comparação com os outros métodos de fabricação, é a possibilidade de adequar a porosidade (20 – 90 %), a distribuição e tamanho de poro (1-700  $\mu m$ ) e a morfologia dos poros do componente cerâmico final através da escolha apropriada do material de sacrifício, uma vez que depende apenas da fração de volume e tamanho do material de sacrifício utilizado. Por outro lado, o longo período necessário para completar a pirólise dos componentes orgânicos, buscando evitar a formação de trincas, e a grande quantidade de gases gerado neste processo são as principais desvantagens do uso de materiais orgânicos como fase de sacrifício (STUDART *et al.*, 2006).

#### 2.1.2.3 Método de espumação direta

O método da espumação direta (Fig. 4) consiste em incorporar bolhas em uma suspensão cerâmica ou meio líquido usando um gás que se dispersa na suspensão. A espuma formada é submetida ao processo de sinterização, mantendo sua porosidade (COLOMBO, 2006; STUDART *et al.*, 2006). É um método fácil, barato e rápido para preparar cerâmicas celulares com porosidade total proporcional à quantidade de gás introduzida na suspensão durante o processo de espumação. O tamanho do poro é determinado pela estabilidade da espuma úmida. Estas espumas são sistemas termodinamicamente instáveis que sofrem maturação contínua de Ostwald e processo de coalescimento, a fim de minimizar a energia livre do sistema, resultando no aumento do tamanho das bolhas na microestrutura celular final. Portanto, a questão

relacionada à estabilização das bolhas incorporadas dentro da suspensão é a parte mais crítica desse método (STUDART *et al.*, 2006).

Figura 4: Esquema do processamento utilizado no método da espumação direta.



Fonte: Adaptado de Studart *et al.* (2006).

A ausência de fissuras e trincas nos filamentos das estruturas preparadas por este método faz com que a resistência mecânica destes materiais seja consideravelmente mais elevada do que as produzidas pelo método da réplica (ORTEGA, 2002; COLOMBO, 2006).

Nas últimas décadas, várias técnicas de processamento foram desenvolvidas para preparar cerâmicas celulares usando o método de espumação direta. Dentre estas, destaca-se o processamento por *gelcasting* associada à adição de um agente espumante (ORTEGA; INOSTROZA; PANDOLFELLI, 2000; ORTEGA; SEPULVEDA; PANDOLFELLI, 2001). Neste processo, a conformação da massa cerâmica é realizada sem compactação do pó ou remoção do líquido (LYCKFELDT; BRANDT; LESCA, 2000).

Este processo foi utilizado no presente trabalho, com o objetivo de obter espumas vitrocerâmicas para aplicação como suporte catalítico.

### 2.1.2.3.1 *Gelcasting de espumas cerâmicas*

As dificuldades apresentadas por vários processos de produção de materiais cerâmicos motivaram o desenvolvimento de novas técnicas de processamento destes materiais (YOUNG *et al.*, 1991; SANTOS, 2006; YANG; YU; HUANG, 2011).

Na década de 1960, de acordo com Sigmund, Bell e Bergstrom (2000), partículas metálicas em suspensão foram consolidadas utilizando o processo de polimerização de monômeros. Segundo Janney *et al.* (1998) e Santos (2006) as primeiras patentes do processamento para materiais cerâmicos por *gelcasting* surgiram na década de 1990: Janney

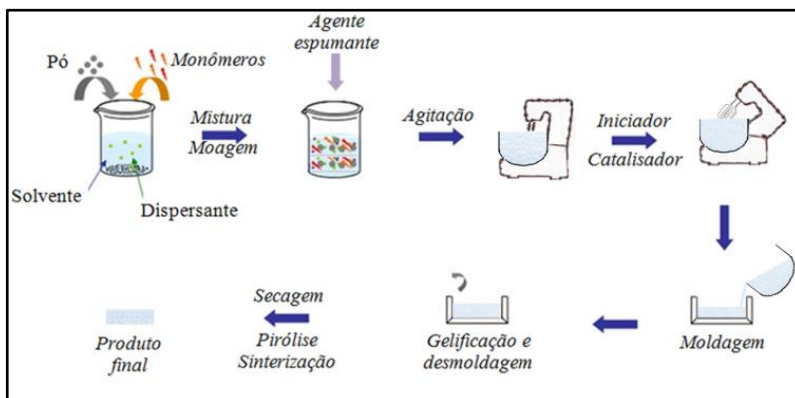
(1990) e Janney e Omatete (1991 e 1992) para processamento em meio não-aquoso e aquoso, respectivamente. Em 1991, Young *et al.* realizaram estudos referentes ao processamento da alumina e Lewis (2000) realizou estudo do processo *gelcasting* em meio aquoso através da complexação de íons metálicos, com formação de ligações cruzadas entre moléculas poliméricas. Desde então, o processo *gelcasting*, inicialmente desenvolvido para produzir corpos densos, tem sido usado como referência na formação de materiais celulares, devido à formação de estruturas mais homogêneas com formas complexas (YANG; YU; HUANG, 2011).

O processo *gelcasting* consiste na introdução de monômeros orgânicos a uma suspensão aquosa do pó cerâmico, que polimeriza *in situ*, produzindo um reticulado tridimensional que consolida a matriz cerâmica. Após conformação em um molde com a geometria final da peça (*near net shaping*), forma-se uma estrutura gelificada, que fornece rigidez aos corpos no estado verde.

Para a produção de materiais celulares, este processo foi associado à aeração da suspensão cerâmica contendo um agente espumante. Após a gelificação do sistema, a cerâmica é então seca e submetida ao tratamento térmico, onde a densificação e sinterização ocorrem. Usando esta técnica, Sepulveda *et al.* (2000), produziram espumas de células abertas de hidroxiapatita, com porosidade relativa de 0,72-0,90, por meio de polimerização *in situ* de monômeros orgânicos; Ortega, Sepulveda e Pandolfelli (2001), avaliaram sistemas gelificantes para produção de cerâmicas porosas de alumina; Ortega *et al.* (2003) estudaram as propriedades mecânicas das espumas cerâmicas de alumina; Mao, Shimai e Wang (2008), produziram espumas de alumínio com densidades relativas entre 17 a 36 %, usando uma resina epóxi solúvel em água combinada com um endurecedor de poliamida, para consolidar o sistema; Potoczek (2008), produziu espumas de alumina altamente porosa (86-90%), usando solução de agarose para consolidar o sistema; Sousa, Ortega e Pandolfelli (2009a), produziram espumas de alumina com porosidade maior que 80%, por meio da polimerização *in situ* de monômeros orgânicos; Pozzobom *et al.* (2014a), produziram vitrocerâmicos celulares pertencentes ao sistema LZSA, com porosidades em torno de 90%, por meio da polimerização *in situ* de monômeros orgânicos; Wu *et al.* (2014), produziram espumas de  $ZrB_2$ , pelo método da espumação direta, com 55% de porosidade.

A Fig. 5 mostra esquematicamente as etapas envolvidas no processo *gelcasting* de espuma.

Figura 5: Esquema do processamento utilizado no processo *gelcasting* de espuma.

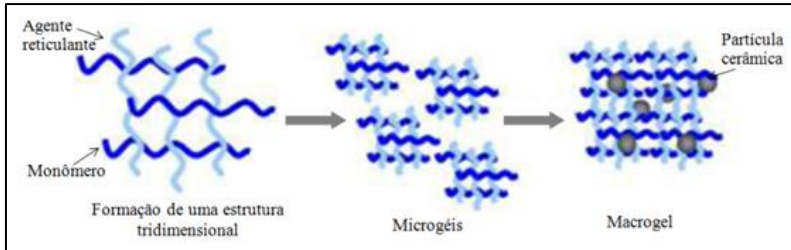


Fonte: Adaptado de Tallon e Franks (2011).

Na etapa de gelificação, onde ocorre a polimerização dos monômeros orgânicos, a alta reatividade dos radicais livres provoca a reação com as moléculas de oxigênio presentes no meio, reduzindo a cinética de iniciação e de propagação (SEPULVEDA; BINNER, 2001). Para produzir espumas vitrocerâmicas, sem controle atmosférico, são utilizadas elevadas concentrações de iniciador e de catalisador, em razão molar de 1:1, e a temperatura inicial da suspensão é mantida constante, em torno de 30 °C, fazendo com que a reação ocorra em um curto período de tempo (1 a 3 min), evitando-se assim o crescimento e coalescência das bolhas (SOUSA *et al.*, 2009a,b). O período entre a adição dos reagentes e o início da reação de polimerização é chamado de período de indução ou tempo inativo. Este período, controlado através da alteração na concentração de iniciador e catalisador, representa o tempo disponível para verter a suspensão aerada dentro do molde antes da polimerização e estabilização da estrutura celular (SEPULVEDA; BINNER, 1999). Na reação forma-se uma rede tridimensional com ramificações e ligações cruzadas constituindo os microgéis que se unem para formar uma rede de macrogel (Fig. 6). A rede formada dentro da suspensão mantém as partículas presas. A reação ocorre em toda a extensão da suspensão, proporcionando géis com excelentes homogeneidades (ORTEGA, 2002; TALLON; FRANKS, 2011). O processo resulta em estruturas porosas e rígidas com formas complexas, sem necessidade de etapas intensivas de usinagem (ORTEGA *et al.*, 2002; STUDART *et al.*, 2002). Finalmente, o corpo é seco e submetido

ao tratamento térmico para remoção do material orgânico e consolidação da espuma.

Figura 6: Esquema do processo de formação de gel.



Fonte: Adaptado de Tallon e Franks (2011).

No processamento é importante que a suspensão apresente um alto teor de sólidos e baixa viscosidade, para diminuir a retração durante a secagem, e apresente uma boa microestrutura a verde, formando espumas de baixa densidade. O agente dispersante é adicionado para promover a distribuição homogênea de pó na suspensão. A água é o solvente mais utilizado neste processo. Os monômeros de baixa toxicidade (em comparação ao sistema acrilamida) mais utilizados são o metacrilamida (MAM) e o hidroximetilacrilamida (HMAM) (YANG; YU; HUANG, 2011). Como formadores de ligações cruzadas destacam-se o metilenobisacrilamida (MBAM) e o polietilenoglicol dimetacrilato (PEG-DMA). Persulfato de amônio (APS) e tetrametiletilenodiamina (TEMED) são, respectivamente, o iniciador e o catalisador frequentemente adicionados para desencadear a polimerização via radical livre (JANNEY *et al.*, 1998). A relação entre monômeros simples e formadores de ligações cruzadas varia entre 2:1 e 6:1, influenciando na velocidade de gelificação e na rigidez da amostra gelificada (SANTOS, 2006).

O solvente pode ser retirado diretamente por uma etapa de secagem simples, e a matéria orgânica pelo processo de pré-queima em temperatura de até 500 °C. Os aditivos de processamento são todos orgânicos e não deixam resíduos na peça queimada. O processo de sinterização é acompanhado da densificação do material, aumentando a resistência mecânica do mesmo (SANTOS, 2006).

Pelo processo *gelcasting* de espumas é possível obter estruturas celulares com poros abertos e interconectados (10 - 2000 µm), tendendo a uma geometria esférica, com porosidade que pode ultrapassar 90% (SEPULVEDA; BINNER, 1999), elevada permeabilidade



(SEPULVEDA *et al.*, 2000) e, normalmente, com filamentos densos e sem trincas no produto sinterizado (STUDART *et al.*, 2006).

O processo *gelcasting* permite o uso de moldes de uma grande variedade de materiais (vidro, metal, plástico, etc), não existindo limitações com relação ao tamanho e geometria da peça (GILISSEN *et al.*, 2000).

Como desvantagens desse método pode-se citar a liberação de voláteis nocivos pela queima dos orgânicos (ORTEGA *et al.*, 2002) e a alta reatividade dos radicais livres com moléculas de oxigênio presentes no meio (ORTEGA, 2002).

## 2.2 ESPUMAS

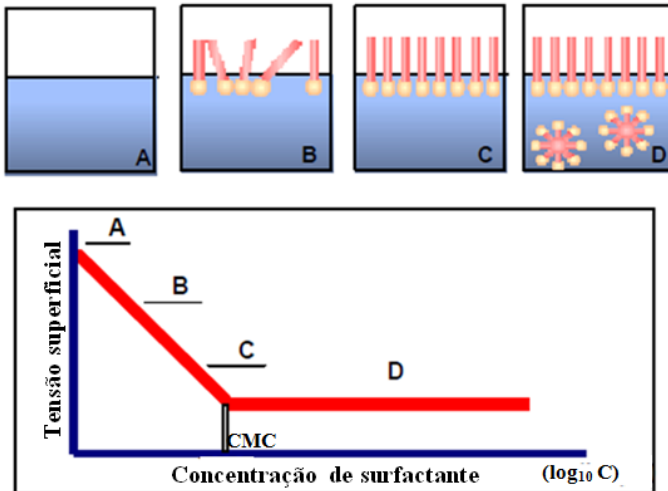
### 2.2.1 Surfactantes no preparo de suspensões

Os surfactantes formam uma classe de compostos químicos muito utilizados em diversos setores industriais. São moléculas anfipáticas constituídas por uma parte hidrofóbica e uma parte hidrofílica. A parte apolar (hidrofóbica) é frequentemente uma cadeia hidrocarbônica longa, enquanto que a parte polar (hidrofílica) pode ser iônica (aniônica ou catiônica), não iônica ou anfótera (NITSCHKE; PASTORE, 2002; JONO; FUJI; TAKAHASHI, 2004).

Devido à presença de grupos hidrofílicos e hidrofóbicos na mesma molécula, os surfactantes tendem a se concentrar na interface do sistema, formando um filme molecular. Este filme ordenado nas interfaces reduz a tensão interfacial e superficial, diminuindo a energia livre do sistema e aumentando a estabilidade da espuma, sendo responsável pelas propriedades únicas dos mesmos. Tais propriedades os tornam adequados para várias aplicações industriais envolvendo detergência, emulsificação, lubrificação, capacidade espumante, capacidade de molhamento, solubilização e dispersão de fases (NITSCHKE; PASTORE, 2002).

A Fig. 7 mostra um esquema representativo da distribuição do surfactante numa solução aquosa e o efeito na tensão superficial. A adição de surfactantes à água (Fig. 7-A) tende a saturar todas as interfaces (Fig. 7-B,C) até atingir a concentração micelar crítica (CMC), com a saturação do meio. Acima desta concentração formam-se as micelas (Fig. 7-D), não havendo mais redução na tensão superficial do sistema (SILVA; PONZETTO; ROSA, 2003).

Figura 7: Esquema representativo do processo de micelização e efeito da tensão superficial em função da concentração de surfactante.



Fonte: Silva, Ponzetto e Rosa (2003).

Os valores de concentração micelar crítica são dependentes do tipo de surfactante e da temperatura.

A atividade do surfactante é devida à adsorção, concentração e orientação de suas moléculas nas interfaces e à aglomeração e orientação destas no interior da solução (RIBEIRO, 2008).

### 2.2.2 Formação de espumas

Espumas são sistemas termodinamicamente instáveis, constituídos de células gasosas envolvidas por um filme líquido contínuo. São formadas pelo agrupamento de bolhas geradas ao se dispersar um gás em um líquido. A destruição dessas bolhas é termodinamicamente favorável, pois reduz a área interfacial líquido-gás e, conseqüentemente, diminui a energia do sistema (FIGUEREDO; RIBEIRO e SABADINI, 1999; ORTEGA, 2002).

Para formar espumas, basicamente dois métodos são usados: a formação de fase gasosa a partir da fase líquida e a incorporação da fase gasosa à fase líquida por meios mecânicos. No primeiro, um gás previamente dissolvido em um líquido é liberado por um processo físico, geralmente por uma diminuição da pressão ou um aumento da temperatura, ou químico, por meio de uma reação que resulte em pelo

menos um produto no estado gasoso; no segundo, um dispositivo mecânico introduz bolhas de gás no fundo do líquido, normalmente por agitação vigorosa ou borbulhamento (SALAGER; ANDÉREZ; FORGIARINI, 1999; ORTEGA, 2002).

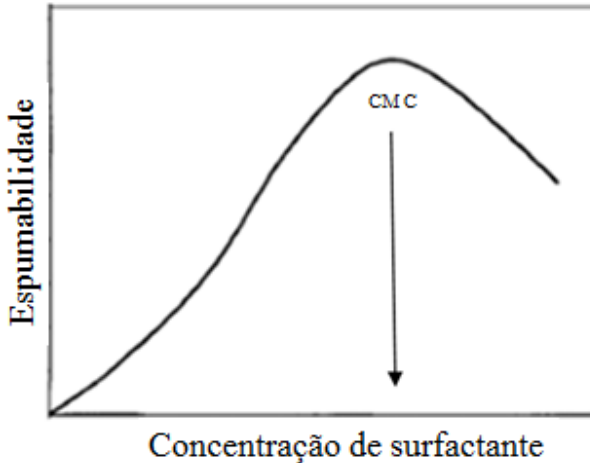
Na formação da fase gasosa a partir da fase líquida, o gás, à medida que é formado, se dissolve na fase líquida até atingir a supersaturação, quando inicia-se a nucleação e crescimento das bolhas de gás. Na agitação vigorosa, a distribuição das bolhas formadas dependerá do tipo, geometria do equipamento utilizado e das características da suspensão (viscosidade, tensão superficial e densidade). No borbulhamento, o tamanho das bolhas depende do diâmetro do orifício e da velocidade do gás, além das características da suspensão (ORTEGA, 2002).

Com a formação de bolhas, a nova superfície fica disponível para a adsorção do surfactante presente na suspensão. Moléculas de surfactantes estabilizam as bolhas de gás, formando uma monocamada adsorvida e retardando sua coalescência. Estas moléculas, quando adsorvidas, causam uma extraordinária redução superficial que pode passar de 72 mN/m por superfície ar-água a 30 mN/m para uma solução diluída de surfactante (SALAGER; ANDÉREZ; FORGIARINI, 1999).

Quando uma película se forma entre duas bolhas que se aproximam, é provável que a mesma fique exposta a um esforço de estiramento complexo. A concentração de surfactante adsorvido tende a diminuir na zona estirada onde a película é mais fina que nas zonas adjacentes, causando uma variação local de tensão superficial (SALAGER; ANDÉREZ; FORGIARINI, 1999). Devido à instabilidade produzida, as moléculas difundem-se tentando restabelecer a tensão de equilíbrio, provocando uma força oposta ao fluxo. A habilidade do filme de espuma em restaurar deformações locais é resultado do efeito Gibbs-Marangoni, onde a elasticidade de Gibbs considera uma tensão superficial de equilíbrio e a elasticidade de Marangoni associa às variações instantâneas de tensão superficial. Este mecanismo contribui para que a espessura do filme seja mantida por mais tempo, aumentando a resistência superficial do mesmo (FIGUEREDO; RIBEIRO; SABADINI, 1999).

O poder de formação de espuma de uma solução é quantificado pela espumabilidade, medido como o volume de espuma formada em função da concentração de surfactante (SALAGER; ANDÉREZ; FORGIARINI, 1999). À medida que aumenta a concentração de surfactante (Fig. 8), aumenta a espumabilidade até atingir a concentração micelar crítica (CMC).

Figura 8: Variação típica da espumabilidade em função da concentração de surfactante em fase líquida.



Fonte: Adaptado de Salager, Andréz e Forgiarini (1999).

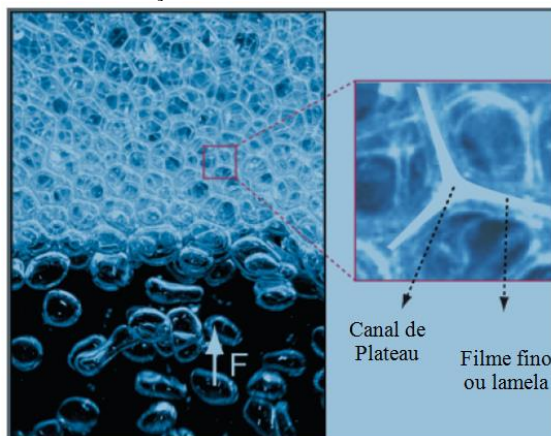
### 2.2.3 Estabilidade das espumas

Após a formação das espumas, três principais mecanismos de desestabilização podem ocorrer: drenagem, coalescência e maturação de Ostwald (STUDART *et al.*, 2006).

Durante os primeiros instantes ocorre a drenagem das bolhas, que consiste na separação física entre as fases gasosas e a fase líquida da espuma, devido ao efeito da gravidade, com as bolhas se concentrando na parte superior do recipiente. Em seguida, ocorrem fenômenos mais complexos que tendem a deformar a esfericidade das bolhas e produzir formas poliédricas, apresentando microestrutura tridimensional caracterizado por filmes finos (ou lamelas) entre as mesmas (STUDART *et al.*, 2006). Na junção de três ou mais faces de células formam-se os canais de Plateau (Fig. 9).

O canal de Plateau desempenha um importante papel na drenagem da espuma, pois nessa região, devido à curvatura de sua superfície, origina uma pressão de capilaridade que tende a sugar o líquido da parede das células para seu interior (região de menor pressão).

Figura 9: Esquema da drenagem das bolhas. F simboliza o sentido do fluxo das bolhas. Em detalhe a formação do canal de Plateau.

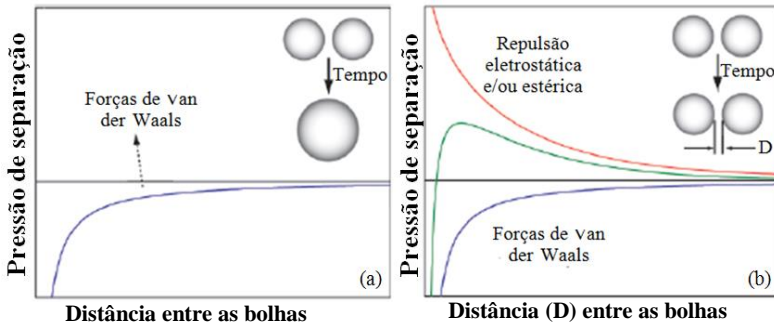


Fonte: Studart *et al.* (2006).

Este processo e o efeito da gravidade, que provoca a drenagem do líquido contido nos capilares para região inferior da espuma, contribuem para a diminuição da espessura das películas que formam a espuma até uma espessura crítica, a partir da qual a espuma pode começar a degradar-se por ruptura dessas películas, principalmente se não existirem mecanismos de estabilização das mesmas (SALAGER; ANDÉREZ; FORGIARINI, 1999; ORTEGA, 2002).

A coalescência ocorre quando as películas formadas após a drenagem não são suficientemente estáveis para manter as células separadas, provocando a associação de células vizinhas (Fig. 10-a). A força motriz do processo de estabilização das películas é a força atrativa de van der Waals que empurra as bolhas umas contra as outras, colapsando-as. A única maneira de se evitar esse colapso é muní-las de forças de repulsão estérica e/ou eletrostática, usando moléculas de surfactantes ou partículas na superfície gás-líquido que superem tais forças (Fig. 10-b) (STUDART *et al.*, 2006).

Figura 10: Representação esquemática do processo de: a) coalescimento das bolhas, b) efeito de surfactantes.



Fonte: Studart *et al.* (2006).

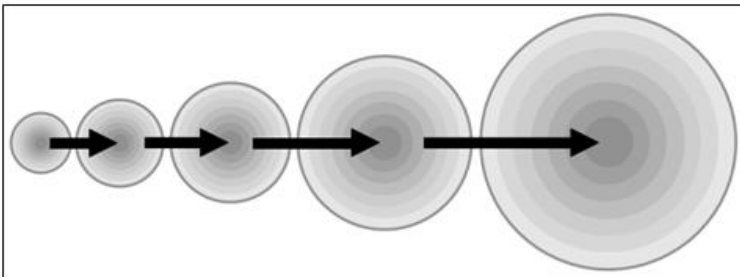
A maturação de Ostwald é o mecanismo de desestabilização impulsionado pela diferença de pressão entre duas bolhas vizinhas de diferentes tamanhos (Lei de Laplace) (Eq. 1).

$$P = \frac{2\sigma}{r} \quad (1)$$

Onde  $P$  é a pressão no interior de uma bolha,  $\sigma$  é a tensão de ruptura e  $r$ , o raio de curvatura da bolha.

Esta diferença de pressão faz com que o ar difunda das bolhas menores para as maiores, de modo que bolhas menores acabam sendo absorvidas pelas maiores (Fig. 11).

Figura 11: Representação esquemática do mecanismo de maturação de Ostwald.



Fonte: Elaborada pela autora.

Este processo pode ser minimizado por meio da utilização de surfactantes (ou de partículas coloidais), que reduzem a difusão de gás entre as bolhas, aumentando a estabilidade da espuma por mais tempo (SALAGER; ANDÉREZ; FORGIARINI, 1999; STUDART *et al.*, 2006).

A estabilidade e o tempo de vida da espuma dependem, basicamente, da natureza do agente espumante, composição dos elementos presentes no filme e das condições que a espuma é submetida (FIGUEREDO; RIBEIRO; SABADIN, 1999).

## 2.3 PROPRIEDADES MECÂNICAS E FLUIDODINÂMICAS DAS CERÂMICAS CELULARES

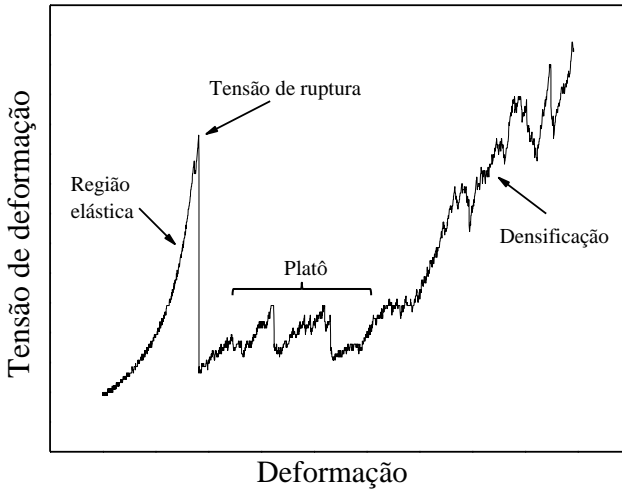
### 2.3.1 Resistência mecânica à compressão

De um modo geral, a porosidade provoca uma diminuição na resistência mecânica dos materiais, sendo este um dos principais critérios empregados na definição de um modelo para o estudo das propriedades mecânicas de cerâmicas celulares.

O modelo de Gibson e Ashby (GIBSON; ASHBY, 1997) foi proposto com base no modelo de resistência em vigas sólidas, o qual leva em conta os parâmetros estruturais do material. Para espumas cerâmicas celulares, as propriedades mecânicas dependem das características macro e microestruturais do material das paredes dos poros.

Tipicamente, as espumas submetidas à compressão apresentam um comportamento mecânico caracterizado por três regimes: linear elástico, platô e densificação (Fig. 12). Inicialmente ocorre a deformação elástica das paredes e/ou filamentos da espuma. A região do platô, segundo estágio, inicia-se quando ocorre uma queda brusca no valor da tensão, associada à fratura do material. Esta região apresenta grandes flutuações da tensão aplicada devido à quebra sucessiva dos filamentos que constituem a espuma. No terceiro estágio do processo, a tensão aumenta devido à densificação da espuma (GIBSON; ASHBY, 1997).

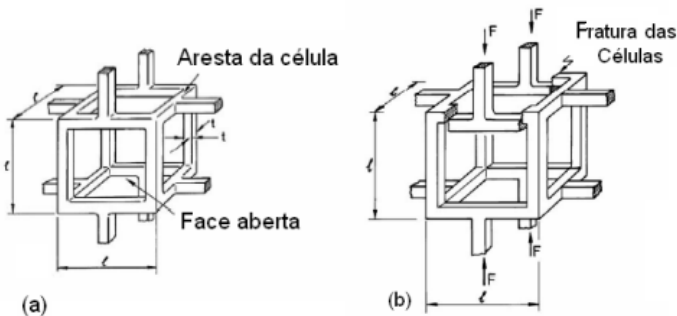
Figura 12: Curva tensão-deformação representativa do comportamento de uma espuma cerâmica sob compressão.



Fonte: Elaborada pela autora.

O colapso das cerâmicas celulares com células abertas ocorre através do mecanismo de fratura frágil (Fig.13), onde  $l$  representa o comprimento da aresta e  $t$  a espessura da aresta.

Figura 13: Modelo cúbico para cerâmica celular com células abertas. a) célula não deformada; b) fratura frágil do material.



Fonte: GIBSON e ASHBY, 1997.

A tensão de ruptura sob compressão de espumas frágeis depende de sua densidade relativa e da resistência mecânica do material que constitui as células (Eq. 2).



$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = C \left( \frac{\rho}{\rho_0} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (2)$$

Onde  $\sigma$  é a tensão de fratura da espuma,  $\sigma_0$  é a tensão de ruptura do material das paredes,  $\rho/\rho_0$  é a de densidade relativa do material e C é uma constante com valor estimado entre 0,2 e 0,65 (GIBSON; ASHBY, 1997).

### 2.3.2 Permeabilidade

Permeabilidade é uma medida macroscópica utilizada para avaliar a facilidade de um fluido percolar um meio poroso através de seus poros ou vazios (MOREIRA *et al.*, 2000; INNOCENTINI *et al.*, 2009). A resistência ao fluxo de um fluido em um meio poroso é geralmente avaliada pela medida da queda de pressão como uma função da velocidade deste no meio. Em seguida, os parâmetros de permeabilidade são obtidos por ajuste de uma equação predefinida para os dados experimentais (INNOCENTINI; SEPULVEDA; ORTEGA, 2005 em SCHEFFLER; COLOMBO, 2005).

A permeabilidade depende das características geométricas do meio, como a porosidade, a distribuição e tamanho médio dos poros, conectividade e a tortuosidade (INNOCENTINI; PANDOLFELLI, 1999; ZAMAN; JALALI, 2010).

Para as cerâmicas celulares, a permeabilidade pode ser quantificada pela equação de Forchheimer (Eq. 3), que descreve uma tendência parabólica entre a queda de pressão e a velocidade do fluido no meio poroso (INNOCENTINI; SEPULVEDA; ORTEGA, 2005 em SCHEFFLER; COLOMBO, 2005).

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{\mu}{k_1} v_s + \frac{\rho}{k_2} v_s^2 \quad (3)$$

Para fluidos compressíveis (gases e vapores) tem-se (Eq. 4).

$$\Delta P = \frac{P_i^2 - P_o^2}{2P} \quad (4)$$

E para fluidos incompressíveis (líquidos) tem-se (Eq. 5).

$$\Delta P = P_i - P_o \quad (5)$$

Onde,  $\Delta P$  é a queda de pressão,  $P_i$  e  $P_o$  são, respectivamente, as pressões absolutas do fluido na entrada e saída do meio,  $L$  é a espessura da amostra,  $\mu$  e  $\rho$  são, respectivamente, a viscosidade e a densidade do fluido,  $v_s$  é a velocidade superficial de escoamento (razão entre a vazão e a área superficial da amostra exposta ao escoamento do fluido),  $k_1$  e  $k_2$  são as constantes de permeabilidade Darciana e não-Darciana, respectivamente.

O termo  $\frac{\mu}{k_1} v_s$  na equação de Forchheimer (Eq. 3) representa a contribuição das forças viscosas sobre a queda de pressão, causadas pelo atrito entre as camadas do fluido e pela interação entre o fluido e a superfície dos poros; o termo  $\frac{\rho}{k_2} v_s^2$  representa a atuação das forças inerciais (ou cinéticas) sobre a queda de pressão (INNOCENTINI *et al.*, 2010).

Já a equação de Darcy (Eq. 6), considera apenas escoamentos em baixa velocidade. Esta equação não leva em conta a contribuição da densidade do fluido para a queda de pressão (segundo termo da Eq. 3), sendo válida apenas dentro do intervalo de medidas realizadas (INNOCENTINI; PANDOFELLI, 1999).

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{\mu}{K_1} v_s \quad (6)$$

Na prática, a predominância dos termos linear ou quadrática da Eq. 3 é função da faixa de velocidades utilizada e das constantes  $k_1$  e  $k_2$ .

É interessante notar, ainda, que tanto os efeitos viscosos como os inerciais ocorrem dentro do regime de escoamento laminar, que pode ser quantificado pelo número de Reynolds de poros (INNOCENTINI *et al.*, 2010), definido como (Eq. 7):

$$Re_{poro} = \frac{\rho v_s d_{poro}}{\varepsilon \mu} \quad (7)$$

Onde  $\varepsilon$  representa a porosidade da estrutura e  $d_{poro}$  representa o diâmetro médio dos poros.

Quando  $Re_{poro} < 1$ , a energia é dissipada para o meio poroso, como resultado do atrito viscoso. Neste caso, a lei de Darcy é válida, pois a queda de pressão é linearmente proporcional à velocidade do

fluido. Para  $Re_{poro} > 1-10$ , os efeitos inerciais dão lugar ao regime laminar devido às perturbações nas linhas de corrente, causadas pelas curvaturas dos canais de escoamento. Para  $150 < Re_{poro} < 300$ , ocorre regime de fluxo instável e, para  $Re_{poro} > 300$ , um regime de fluxo altamente caótico é observado, aumentando a perda de carga (INNOCENTINI; SEPULVEDA; ORTEGA, 2005 em SCHEFFLER; COLOMBO, 2005; HLUSHKOU; TALLAREK, 2006; INNOCENTINI *et al.*, 2010).

A razão entre as forças inerciais (cinéticas) e as forças viscosas sobre a queda de pressão do fluido escoante pode ser expressa em termos do número de Forchheimer  $Fo$  (Eq. 8).

$$Fo = \frac{\rho v_s (k_1/k_2)}{\mu} \quad (8)$$

Assim, analisando  $Fo$  como análogo ao número de Reynolds de poros, com  $d_{poro} = k_1/k_2$ , pode-se reescrever a equação de Forchheimer como (Eq. 9):

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{\mu}{k_1} v_s (1 + Fo) \quad (9)$$

Para  $Fo \ll 1$ , os efeitos viscosos são dominantes para a queda de pressão e a Eq. 9 reduz-se à equação de Darcy (Eq. 6), mas para  $Fo \gg 1$ , os efeitos inerciais são os dominantes. Na prática, é mais fácil de realizar este cálculo do que avaliar experimentalmente o tamanho característico  $d_{poro}$  utilizado no número de Reynolds de poros. (INNOCENTINI *et al.*, 2010).

## 2.4 MATERIAIS VITROCERÂMICOS

Segundo STRNAD (1986), vitrocerâmicos são materiais policristalinos contendo fase vítrea residual, obtidos a partir de vidros sujeitos à cristalização controlada. No entanto, compactos de pós de vidros consolidados por sinterização e cristalização podem possuir porosidade residual, além da fase ou das fases cristalinas e da fase vítrea residual (TEIXEIRA, 2012).

O primeiro vitrocerâmico industrial foi produzido por Stookey, em 1957, nos laboratórios de Corning Glass Works (USA). A técnica da transformação controlada de um material vítreo em uma cerâmica

policristalina, possibilitou a obtenção de um material com propriedades interessantes do ponto de vista estético e tecnológico (STOOKEY, 1958).

O conceito de cristalização controlada de um vidro se refere à separação de uma fase cristalina do vidro precursor, normalmente na forma de finos cristais (STRNAD, 1986). O processo para formação de um vitrocerâmico ocorre em duas etapas: nucleação e crescimento de cristais. O mecanismo da nucleação cristalina pode ser homogêneo, onde a composição química do cristal formado é a mesma do precursor vitrocerâmico, ou heterogêneo, onde os cristais apresentam composição química diferente do precursor vitrocerâmico. O mecanismo de nucleação heterogênea é mais frequente, pois a energia de ativação envolvida é sempre menor ou, no limite, igual àquela necessária para a nucleação homogênea (NAVARRO, 1991).

Dependendo da origem dos primeiros núcleos formados, a cristalização poderá ocorrer de forma superficial ou volumétrica. Na cristalização superficial os embriões formam-se próximos da superfície do material (ocorre mais facilmente), enquanto na volumétrica os cristais formam-se ao longo de todo o volume do material.

### 2.4.1 Classificação

Os materiais vitrocerâmicos podem ser agrupados, de acordo com a principal fase cristalina presente, em seis grupos (OLIVEIRA; ALARCON, 1998):

**a) Espodumênio- $\beta$**  ( $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2$ ): obtido pela nucleação a  $780^\circ\text{C}$  e sucessivo tratamento térmico de crescimento de cristais a  $1125^\circ\text{C}$ . Sua principal aplicação é em utensílios usados para assar alimentos.

**b) Quartzo- $\beta$** : apresenta cristais muito finos (solução sólida de quartzo- $\beta$ ), os quais atribuem transparência e baixíssimo coeficiente de expansão térmica. A temperatura de tratamento térmico é limitada a  $900^\circ\text{C}$ , pois temperaturas superiores o transformaria em espodumênio- $\beta$ . São adequados à fabricação de espelhos de telescópio.

**c) Cordierita** ( $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ): apresenta elevada resistência mecânica e resistividade elétrica. São muito utilizados como cápsula de antenas de radares.

**d) Mica**: constituída de vários tipos de micas, todas contendo flúor. Pode ser usada economicamente com tolerância dimensional relativamente estreita ( $\pm 0,01$  mm), devido às estruturas laminares dos cristais.

**e) Silicatos de lítio:** a cristalização é induzida pela luz ultravioleta, devido à presença de  $\text{CeO}_2$  e da prata metálica, presentes no vidro precursor, que agem, respectivamente, como sensibilizantes e nucleantes de cristais de metassilicato de lítio ( $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ) e dissilicato de lítio ( $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ).

**f) Escórias siderúrgicas:** utilizadas principalmente no setor de pavimentação, devido a sua elevada resistência à abrasão.

## 2.4.2 Processamento, características e aplicações

Grande parte dos estudos para o desenvolvimento dos vitrocerâmicos foi direcionado, por um longo período, para a busca de aditivos que pudessem atuar como agentes nucleantes. Entretanto, nas últimas décadas um novo rumo foi dado, visando à obtenção destes por meio da sinterização do vidro na forma de pó (BERTAN *et al.*, 2006). Neste processo, o material (precursor vitrocerâmico ou vidro sob a forma fritada) é moído para que fique com a distribuição granulométrica requerida, conformado e depois submetido a tratamento térmico. No tratamento térmico, a sinterização e a cristalização normalmente ocorrem em um único ciclo. Para os processos onde são adicionados ligantes orgânicos é necessário planejar uma etapa de eliminação desses ligantes antes que ocorra o processo de densificação do material. A sinterização, nesse caso, ocorre por fluxo viscoso (BERTAN *et al.*, 2006; TEIXEIRA, 2012).

Diversas formas de processamento têm sido estudadas, tais como compactação uniaxial (RABINOVICH, 1985), extrusão, (RABINOVICH, 1985; BERTAN *et al.*, 2009), moldagem por injeção (RABINOVICH, 1985; OLIVEIRA *et al.*, 2005), laminação (REITZ *et al.*, 2008; GOMES, *et al.*, 2008; RACHADEL, 2010), método da réplica, incorporação de agentes orgânicos ao pó cerâmico e geração de bolhas dentro da suspensão cerâmicas (SOUSA, 2007) e *gelcasting* (SOUSA *et al.*, 2009b, POZZOBOM *et al.*, 2014a,b).

As características dos materiais vitrocerâmicos dependem, basicamente, das propriedades intrínsecas dos cristais formados (morfologia, quantidade, tamanho e distribuição) e da fase vítrea residual que constitui esses materiais (SOUSA, 2007). As principais incluem alta tenacidade, baixos coeficientes de expansão térmica, transparência ótica, elevada resistência química e mecânica e ao desgaste por abrasão. As propriedades finais dos materiais vitrocerâmicos, assim como o tipo de fase cristalina, podem ser

controladas a partir da composição química do vidro precursor e do tratamento térmico aplicado (OLIVEIRA; ALARCON, 1998; MARGHUSSIAN; MESGAR, 2000; YU; LIANG; GU, 2003).

Dentre as aplicações, pode-se mencionar: a aplicação de uma fina camada desse material como proteção ao desgaste (MONTEDO; OLIVEIRA, 2007), como filtros (RAMBO *et al.*, 2007) e como placas na indústria eletrônica (GOMES, 2008), selantes para SOFC planar (RACHADEL, 2010).

### 2.4.3 Sistema $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (LZSA)

Em 2005, Montedo estudou um novo sistema vitrocerâmico, substituindo parcialmente zircônia por alumina na composição do vitrocerâmico do sistema LZS, com o intuito de formar a fase cristalina espodumênio- $\beta$  e diminuir o coeficiente de expansão térmica. O sistema vitrocerâmico LZSA formado apresentou as seguintes propriedades: resistência mecânica à flexão (100-160 MPa), resistência a ataques químicos (ácidos – 0,5%, bases – 1%, perdas em peso), resistência ao desgaste por abrasão profunda (40 – 80  $\text{mm}^3$ ) e baixo coeficiente de expansão térmica ( $4 - 7 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ).

O vitrocerâmico do sistema LZSA é obtido por sinterização de pós de materiais vítreos, em uma única etapa de tratamento térmico. Isso acontece em consequência de uma elevada energia superficial das partículas do pó de vidro, que exerce um efeito catalítico na etapa de sinterização (SOUSA, 2007). Segundo Bertan *et al* (2006), a sinterização acontece mediante fase líquida viscosa. Sousa (2007) demonstrou que a máxima densificação do LZSA é alcançada quando as amostras são sinterizadas a 700 e 750  $^\circ\text{C}$  para intervalos de tempo compreendido entre 30 e 60 min. Suas principais fases cristalinas formadas (MONTEDO, 2005; MONTEDO *et al.*, 2012) são espodumênio- $\beta$  ( $\text{LiAlSi}_3\text{O}_8$ ), silicato de zircônio ( $\text{ZrSiO}_4$ ) e metassilicato de lítio ( $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ). Segundo o mesmo autor, a baixa temperatura de sinterização ( $< 900 \text{ }^\circ\text{C}$ ) desse sistema permite uma economia substancial de energia de processo. Assim, as aplicações práticas para os vitrocerâmicos do sistema LZSA podem ser relacionadas a situações em que variações bruscas de temperatura estão presentes, como suportes catalíticos e filtros para exaustão de gases quentes ou difusores de chama para secagem a baixas temperaturas.

Na literatura são encontrados alguns trabalhos que descrevem o uso do vitrocerâmico pertencente ao sistema LZSA para a fabricação de cerâmicas celulares. Sousa *et al.* (2006) usaram o método de adição de

agente formador de poros, por meio da adição de bagaço da cana-de-açúcar e de pó de madeira ao pó vítreo, com temperatura de sinterização a 750 °C; Sousa (2007) usou as seguintes técnicas de processamento: método da réplica, incorporação de materiais orgânicos ao pó cerâmico e geração de bolhas dentro da suspensão cerâmica, com temperatura de sinterização a 750 °C; Silveira *et al.* (2007) e Rosário *et al.* (2012) usaram o método da réplica e temperatura de sinterização de 900 °C e 975 °C, respectivamente; Sousa *et al.* (2009b) usaram o processo *gelcasting* de espuma e temperatura de sinterização de 750 °C. Pozzobom *et al.* (2014a,b) usaram o processo *gelcasting* de espuma e temperatura de sinterização de 750, 850 e 950 °C. Os métodos utilizados mostraram-se eficientes na produção dos vitrocerâmicos celulares do sistema LZSA.

Assim, este trabalho teve como objetivo principal a produção de espumas vitrocerâmicas pelo processo *gelcasting* de espuma a partir do precursor vitrocerâmico (pó vítreo) pertencente ao sistema  $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (LZSA). As espumas produzidas foram investigadas como suportes catalíticos usando Co e Ni como fases ativas na produção de hidrogênio a partir do etanol.

## 2.5 PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DO ETANOL

O desenvolvimento de novas fontes de energia pouco poluentes, obtidas a partir de recursos renováveis, permite reduzir a participação do petróleo na matriz energética e aumentar o uso do hidrogênio como um combustível “limpo” (MEZALIRA, 2011). Tal motivação está relacionada, principalmente, à preocupação com os problemas ambientais e à redução das reservas de fontes fósseis de energia.

O hidrogênio não é encontrado na natureza como substância simples, mas combinado com outros elementos. É produzido a partir de outros recursos como gás natural, carvão, gasolina, diesel, metanol e etanol e até mesmo água (ADHIKARI *et al.*, 2007, DEMIREL, 2012). Dentre estes, o etanol tem se tornado mais atrativo para a sua produção, pois é um produto seguro para manusear, transportar e estocar. Outra grande vantagem é que este álcool pode ser produzido em grandes quantidades a partir de fontes renováveis e pouco poluentes (FAJARDO *et al.*, 2010) e, além disso, o Brasil tem as técnicas de sua produção a partir da cana-de-açúcar (TANABE, 2010).

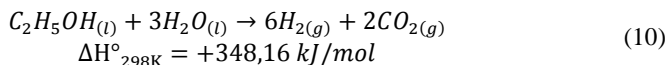
Atualmente, a produção mundial de hidrogênio é de 48% a partir do gás natural, 30% a partir de petróleo, 18% a partir de carvão e 4% da eletrólise da água (DEMIREL, 2012).

A quantidade de energia produzida durante a combustão do hidrogênio, por unidade de massa, chega a ser quatro vezes maior do que para qualquer energia produzida por outros combustíveis, como metano, gasolina e carvão (ABBAS; WAN DAUD, 2010).

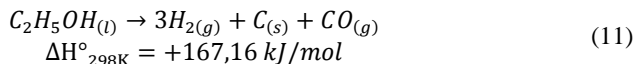
O aperfeiçoamento das técnicas de produção, armazenamento e transporte de hidrogênio, nos últimos anos, tem despertado interesse da indústria automotiva para a aplicação deste gás nas células a combustível. A energia elétrica gerada por uma célula eletroquímica pode ser aplicada tanto em fontes móveis como em fontes estacionárias, devido a sua alta eficiência (25% a mais que os motores a combustão interna) e flexibilidade energética. As células a combustível possuem ausência de poluentes quando o hidrogênio puro é usado como combustível, pois após sua reconversão em energia produz apenas água (TANABE, 2010).

Dentre os processos de geração de hidrogênio a partir do etanol, destaca-se: decomposição, oxidação parcial, reforma a vapor e reforma autotérmica (MEZALIRA, 2011).

A reação de reforma a vapor do etanol tem sido bastante estudada nos últimos tempos (FAJARDO, 2008; FAJARDO *et al.*, 2010, HOU *et al.*, 2015). Esta reação consiste na associação do álcool com o vapor de água, produzindo, principalmente, hidrogênio e dióxido de carbono (Eq. 10), com entalpia de reação de 348,16 kJ/mol (SMITH, 2003).



A reação de decomposição catalítica do etanol (Eq. 11) não é muito explorada na literatura (MEZALIRA, 2011). Esta reação produz, principalmente, hidrogênio, monóxido de carbono e carbono nanoestruturado (nanotubos e nanofibras de carbono), com entalpia de reação de 167,16 kJ/mol (SMITH, 2003).



O grande interesse na formação dos nanotubos de carbono se deve às suas excelentes propriedades, tais como, eletrônicas, adsorptivas, mecânicas e térmicas, com grande potencial para diversas aplicações no campo da nanotecnologia, eletrônica, óptica, da ciência dos materiais entre outros (HERBST, 2004; LI *et al.*, 2008; FERREIRA; RANGEL, 2009).





ativação que é requerida para algumas reações. Assim, a adição de pequenas quantidades de substâncias (catalisadores) que não fazem parte da estequiometria da reação, proporciona um novo percurso reacional energeticamente mais favorável, com o consequente aumento da velocidade da mesma. Esse fenômeno é denominado catálise, que, dependendo das fases envolvidas, pode ser classificada em homogênea ou heterogênea. Na catálise homogênea, reagentes e catalisador estão dispersos na mesma fase e na catálise heterogênea reagentes e catalisador apresentam-se como fases distintas, na qual em uma delas encontra-se o reagente e na outra o catalisador (DIAS *et al.*, 2012).

A catálise heterogênea é mais vantajosa e de maior importância em processos industriais, quando comparada com a catálise homogênea. O uso de catalisadores sólidos facilita a separação dos produtos, são de fácil manuseio, possuem alta estabilidade térmica e apresentam altas atividade e seletividade perante vários tipos de reações e, em muitos casos, podem ser regenerados e reutilizados (MEZALIRA, 2011). A reação ocorre na interface substrato-catalisador, acontecendo em várias etapas durante o contato dos reagentes com o catalisador (CIOLA, 1981; WIDEGREN; FINKE, 2003). Esta é uma área onde o material cerâmico encontra importantes aplicações, com taxa de crescimento mais elevado no campo da conservação de energia e proteção do meio ambiente, podendo ser usada como o próprio catalisador ou como material de suporte (substrato) (KEANE, 2003, MILLS, 2005).

Nos processos de catálise, reação e separação são considerados como os passos mais importantes. Assim, para reações em sistemas polifásicos, um catalisador mais ativo não necessariamente pode levar a um aumento da taxa de conversão, mas a taxa de transporte de massa pode ser o fator limitante que determina a eficiência do reator (FRANK, 1996; STEMMET *et al.*, 2006).

### **2.6.1 Catalisadores suportados**

A catálise é uma das chaves tecnológicas necessária para a sustentabilidade dos processos químicos. Melhorias são baseadas no desenvolvimento de novos catalisadores e conceitos catalíticos (WITTSTOCK; BAUMER, 2014), gerando, por exemplo, oportunidades para o progresso da tecnologia de despoluição, especialmente no desenvolvimento de novos suportes para catalisadores com fases ativas (POSTOLE *et al.*, 2007).

Alguns catalisadores são utilizados na forma pura; são os catalisadores mássicos, onde o próprio material já se comporta como

fase ativa. Estes podem ser, por exemplo, metais, óxidos metálicos, óxidos mistos, zeólitas e materiais nanoestruturados. Outros catalisadores bastante utilizados são os catalisadores suportados, os quais são constituídos por duas fases, sendo uma fase o suporte e a outra o material ativo (SCHMAL, 2011).

A atividade catalítica de um material ativo pode ser influenciada tanto pelas propriedades químicas como pelas propriedades físicas do suporte, incluindo a sua composição química, método de preparação, porosidade, tamanho de partícula e área superficial (PATKOWSKA; RYCZKOWSKI, 2007; LABHSETWAR *et al.*, 2012).

Os materiais mais utilizados como suportes de fases ativas catalíticas são: sílica, alumina, sílica-alumina, cordierita, mulita, carbetos de silício, zeólitas e carvão ativado. A utilização de óxido de magnésio, óxido de cério, óxido de zircônio e óxido de titânio são menos frequentes (POSTOLE *et al.*, 2007; DONADEL, 2010).

Em geral, o suporte não é ativo nas reações, mas serve para ancorar uma variedade de metais ativos, aumentar a taxa de transferência de massa através do aumento da área de contato do gás-líquido (aumento da superfície ativa) e do aumento da turbulência dentro das fases fluidas, aumentar estabilidade do catalisador, facilitar a transferência de calor em reações fortemente exotérmicas e melhorar as características mecânicas do sistema (FRANK, 1996; KEANE, 2003; STEMMET *et al.*, 2006; DE OLIVEIRA, 2008).

Promotores podem ser adicionados a um agente ativo para aumentar a eficiência catalítica. Estas substâncias químicas sozinhas não são capazes de catalisar uma reação. O óxido de cério, por exemplo, tem sido usado para minimizar a ocorrência de produtos indesejáveis na reação catalítica e elevar a dispersão da espécie metálica suportada (CENTENO *et al.*, 2002; DAMYANOVA; BUENO, 2003).

Propriedades como atividade, seletividade, estabilidade, resistência mecânica e condutividade térmica estão relacionadas à composição e tecnologia de processamento do material. A atividade refere-se à capacidade de gerar uma quantidade importante de produtos por unidade de catalisador usado; a seletividade refere-se em favorecer o maior rendimento do produto de interesse e a estabilidade, refere-se ao tempo de vida útil do catalisador.

Sistemas heterogêneos, usando espumas de células abertas, têm demonstrado melhor desempenho hidrodinâmico em comparação com suportes convencionais, como por exemplo, partículas esféricas. Suportes estruturados como espumas, podem aumentar a eficiência catalítica, pois dentro do mesmo volume de reator uma taxa

significativamente mais elevada de transferência de massa pode ser alcançada. Alternativamente, existe um limite na taxa de transferência de massa para os suportes convencionais, já para os estruturados a mesma conversão pode ser conseguida num reator de volume muito menor (FRANK, 1996; STEMMET *et al.*, 2006).

A atividade e seletividade de um catalisador suportado são propriedades fortemente influenciadas pela quantidade, tamanho das partículas dispersas, método de preparação e composição do suporte. Para conseguir uma fase ativa bem dispersa do catalisador e melhorar sua atividade e durabilidade, vários métodos podem ser usados: deposição física por vapor (PVD), deposição química por vapor (CVD), sol-gel e impregnação. Catalisadores metálicos suportados são normalmente preparados por impregnação de um sal metálico. Se o suporte é microporoso, ele irá absorver a solução do sal, que, após as etapas de secagem, calcinação e redução, geralmente sob atmosfera de hidrogênio e temperaturas apropriadas, formam pequenas partículas do metal sobre a superfície do suporte (JASIK *et al.*, 2005; DONADEL, 2010). Este método não permite, em geral, o controle dos sítios metálicos sobre a superfície do suporte, possibilitando a produção de materiais não uniformes (CARREÑO *et al.*, 2002).

Durante o processo catalítico, muitos catalisadores sofrem modificações em sua estrutura, levando ao declínio de sua atividade catalítica com o tempo de uso e, conseqüentemente, a sua desativação. Essa desativação pode ser causada por diferentes fatores, tais como, envenenamento por depósito de coque nas partes ativas do catalisador e sinterização de partículas devido a altas temperaturas de funcionamento, causando a diminuição da área superficial do catalisador (FOGLER, 2009; KEANE, 2003).

## **2.6.2 Reações catalíticas**

As reações catalíticas ocorrem pela adsorção dos reagentes na superfície do catalisador. Se a adsorção for fraca, do tipo van der Waals a adsorção é classificada como física. Já na adsorção denominada química ou quimissorção ocorre ligação química, modificando a estrutura eletrônica das substâncias envolvidas no processo e, conseqüentemente, afetando a velocidade da reação (FOGLER, 2009; FIGUEIREDO; RIBEIRO, 2007).

Uma reação química não é catalisada sobre toda a superfície do catalisador, mas somente nos centros ativos, dando início a quebra e formação de novas ligações.

Muitas reações catalíticas utilizam catalisadores metálicos em seus processos. Os metais níquel e cobalto são comumente empregados em processos industriais devido à capacidade de quebra das ligações interatômicas, disponibilidade e custo acessível desses metais (MEZALIRA, 2011). Esses catalisadores podem ser preparados mais eficientemente pela combinação de elevada dispersão e carregamento do metal (DONADEL, 2010).

Diversos autores investigaram a atividade catalítica desses metais, utilizando a reação de decomposição de etanol, visando à produção de hidrogênio e/ou nanotubos de carbono. Zheng *et al.* (2006) investigaram a síntese de nanotubos de carbono usando catalisadores de Co suportados em alumina porosa. A temperatura ótima escolhida foi a de 600 °C. O sistema foi insensível à flutuação de pressão, o que torna o uso do etanol vantajoso como fonte de carbono. Wang *et al.* (2009) estudaram os catalisadores de Ni suportados em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparados pelo método hidrotérmico. Para temperaturas entre 500 e 800 °C, a produção de hidrogênio aumentou com o aumento do teor metálico e da temperatura, porém, houve uma redução na quantidade e na qualidade dos nanotubos de carbono devido à sinterização das partículas do metal. Os catalisadores de Co suportados em C, foram estudados por Diao *et al.* (2010), preparados por impregnação úmida. À temperatura de 500 °C, usando 5% Co, ocorreu a produção de até 88% de hidrogênio, além de carbono, CO, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> e MWCNT de maior pureza e menos defeituosos. Mezalira (2011) estudou os catalisadores de níquel e cobalto suportados em óxido de alumínio, silício e magnésio, preparados pelo método de impregnação úmida com adição de CeO<sub>2</sub> como promotor. Os resultados mostraram que todos os catalisadores foram ativos para a produção de hidrogênio e carbono nanoestruturado. O níquel foi o principal responsável pelo favorecimento da reação, onde o aumento do teor deste gerou um maior rendimento dos produtos reacionais H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO e proporcionou a formação de nanofibras de carbono a 500 °C e nanotubos de carbono de paredes múltiplas a 700 °C. A reação de decomposição do etanol, usando suporte de alumina, com 10 a 20% de níquel, foi favorecida a 700 °C. Os suportes de MgO e SiO<sub>2</sub> não apresentaram conversão total do álcool. Souza *et al.* (2012), prepararam e avaliaram uma série de amostras de um mineral carbonatado (Ni-Al hydrotalcite) na reação a 500 e 600 °C. Quando Ni foi parcialmente substituído pelo Cu, para reações a temperaturas mais altas (600 °C), a seletividade em H<sub>2</sub> e CO aumentou e a quantidade de carbono formado diminuiu. GALLEGO *et al.* (2013), sintetizaram nanotubos de carbono de múltiplas camadas (MWCNTs), usando

catalisadores de Ni suportados na perovskita ( $\text{LaNiO}_3$ ). Esses nanotubos apresentaram diâmetros internos entre 3 nm e 12 nm e diâmetros externos de até 42 nm e temperatura de oxidação de aproximadamente 620 °C. A produção de hidrogênio foi maior para as reações realizadas a 600 e 700 °C, com seletividade de 78% e 81%, respectivamente. Chen *et al.* (2014), investigaram a produção de nanotubos de carbono de paredes múltiplas e gás hidrogênio a temperaturas de 600 a 800 °C, usando uma série de catalisadores modificados com molibdênio Ni-Mo/MgO. Estes catalisadores foram preparados pelo método da impregnação, com diferentes proporções de carga de Ni:Mo. Os resultados mostraram que a atividade catalítica dependeu fortemente da temperatura de reação e da razão de carga de Ni:Mo. Para a proporção 5Ni:1Mo, o hidrogênio foi o principal produto gasoso formado, na temperatura ótima de 800 °C, com seletividade de aproximadamente 73%. Os gases CO,  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  também se formaram, mas diminuíram com o aumento da temperatura. Os diâmetros externos e internos dos MWCNTs foram 25 e 10 nm, respectivamente.

### 2.6.3 Aplicações dos materiais estruturados

Os materiais estruturados oferecem canais ou cavidades do tamanho de ordem do micrômetro (micro-canais), aumentando, assim, o tempo de retenção do componente no sistema (tempo gasto por um componente desde a sua injeção na coluna até a sua detecção na saída do sistema).

Algumas aplicações dos materiais estruturados:

- Formação CNF's utilizando espuma metálica de Ni. Espumas metálicas de Ni de células abertas formaram um esqueleto tridimensional de metal oco, com as cavidades recobrando mais de 95% do volume total. A espuma apresentou baixa densidade em comparação com o material sólido, porém com rigidez e resistência estrutural alta. Adequada como um portador de catalisador com área de superfície de Ni de  $1\text{m}^2/\text{g}$  (JARRAH; OMMEN; LEFFERTS, 2006).

- Hidrogenação do acetileno para produzir etano, usando espuma de SiC (suporte microestruturado) com camada de partículas de Pd/Na-Al (Si) como catalisador. O material celular apresentou uma estrutura de células abertas e interconectadas, com tamanho de célula médio de cerca de 400  $\mu\text{m}$  (65 ppi). A espuma foi usinada para produzir pequenos pedaços de dimensões de (5 mm x 5 mm x 3 mm). Uma camada de 3  $\mu\text{m}$  de partículas de Pd/Na-Al (Si) foi utilizado como catalisador e

depositado eletrostaticamente nas espumas de SiC (QIU; BEDNAROVA; LEE, 2006).

- Reforma a vapor do metanol para produzir hidrogênio, usando espuma metálica (100 ppi) recoberta por  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (camada de 10 mm) e Ni como catalisador. Foram selecionadas quatro espumas metálicas, incluindo Ni, Fe-Cr-Al (72:21:7, em massa), Cu e Cu-Zn (90:10, em massa) e espumas com porosidade de 100 ppi, como suporte para o catalisador. O método de impregnação foi utilizado para revestir de catalisador as espumas. A espuma de metal Fe-Cr-Al foi oxidada termicamente a 600 °C, em ar, por 4 h, para formar uma camada de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na espuma. Esta foi controlada para ser próxima a 10  $\mu\text{m}$ . As espumas revestidas com  $\text{Al}_2\text{O}_3$  foram imersas em 3% em massa de suspensão aquosa de Ni, seguido de calcinação a 400 °C durante 2 h, sob nitrogênio (YU *et al.*, 2007).

- Reação de decomposição do etanol, para produzir filamentos de carbono, usando espumas de Ni. Dimensões da espuma: 10 x 10 x 1,5 mm, tamanho de poros de 100 a 220  $\mu\text{m}$ , 100 ppi, porosidade superior a 95 %. A temperatura favorável para a formação de filamentos de carbono foi de 600 °C, com diâmetros de 20 a 30 nm (JEONG; LEE, 2008).

- Reforma auto térmica de etanol para produção de hidrogênio, utilizando catalisadores Ir/ $\text{La}_2\text{O}_3$ / $\text{ZrO}_2$ . Os catalisadores estruturados foram preparados por impregnação de espumas de  $\text{ZrO}_2$  (25 ppi). As espumas foram quebradas em pellets de tamanhos de 2 a 3 mm. Os pellets/espumas foram imersos em solução aquosa de  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ , seguido por secagem a 110 °C, por 12 h e calcinação a 500 °C, por 2 h, para decompor o nitrato. As cargas de lantânio foram selecionadas de 2 a 30% em massa. Os pellets/espumas revestidos de  $\text{La}_2\text{O}_3$  foram impregnados numa solução aquosa de 5 % em massa de irídio, seguido pela secagem e calcinação a 500 °C, por 2 h. O carregamento de Ir foi de 4,8%, em massa (CHEN *et al.*, 2011).

- Filtro para gás a alta temperatura e suportes catalíticos (Filtros cerâmicos de espuma de alumina). Propriedades físicas: temperatura de trabalho  $\leq 1200$  °C, Porosidade de 80 a 90%, resistência à compressão  $\geq 1,0$  MPa. Composição química: 85% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 6% de  $\text{SiO}_2$  e 9% de outros. (CHINAJINTI, 2015).

- Honeycombs cerâmicos para destruir poluentes atmosféricos perigosos, compostos orgânicos voláteis e emissões odoríferas. Dimensões: 150 x 150 x 300 mm, quantidade de canais: 25 x 25 mm; espessura da parede: 1,0 mm; largura do canal: 4,96 mm; área de

superfície:  $580 \text{ m}^2/\text{m}^3$ ; porosidade: 68%. Materiais cerâmicos: cordierita, porcelana, mulita, alumina, grés, etc. (CHINAJINTI, 2015).



### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os procedimentos realizados para a caracterização das matérias-primas, otimização das etapas envolvidas na preparação das espumas vitrocerâmicas (suportes catalíticos), preparação dos catalisadores suportados e os testes catalíticos realizados, bem como a caracterização quanto as suas propriedades físicas, químicas, fluidodinâmicas, mecânicas e catalíticas.

#### 3.1 MATÉRIAS-PRIMAS E REAGENTES

Na Tab. 1 estão listados os materiais e reagentes utilizados neste trabalho.

Tabela 1: Materiais e reagentes utilizados neste trabalho.

<b>Materiais</b>	<b>Fabricante</b>	<b>Função</b>
<i>Gelcasting</i>		
Fritas do sistema LZSA	Colorminas	Matéria-prima
N,N,N',N'-hidroximetilacrilamida-HMAM, sol ~48%	Sigma-Aldrich	Formar gel
Metacrilamida-MAM, 96-99% pureza)	Sigma-Aldrich	Formar cadeias lineares
Metilenobisacrilamida-MBAM, 98%	Sigma-Aldrich	Introduzir ramificações
Tetrametiletilenodiamina - TEMED	Sigma-Aldrich	Catalisador
Persulfato de amônio - APS	Vetec	Iniciador
Polimetacrilato de amônio - Darvan C-N	Vanderbilt	Dispersante
Alkolan CP 30 EG	Oxiteno	Espumante
<b>Catalisador suportado/Reação</b>		
Nitrato de níquel hexahidratado	Vetec	Catalisador
Nitrato de cobalto hexahidratado	Vetec	Catalisador
Gás hidrogênio	White Martins	Ag. redutor
Gás nitrogênio	White Martins	Fase móvel
Gás argônio	White Martins	Gás de arraste
Álcool etílico absoluto 99,5%	Lafan Química Fina LTDA	Reagente

## 3.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

### 3.2.1 Preparação do pó vítreo LZSA

As fritas do sistema LZSA, de composição molar  $18,71\text{Li}_2\text{O}\cdot 0,8,28\text{ZrO}_2\cdot 64,35\text{SiO}_2\cdot 8,66\text{Al}_2\text{O}_3$ , foram colocadas em um jarro de porcelana contendo bolas de alumina e moída a seco por 30 min em moinho de jarro rápido (Servitech, CT-242). O pó obtido foi passado em peneira de malha 325 mesh (45  $\mu\text{m}$ ), homogeneizado via úmida (proporção entre pó e água de 70/30, em massa) em moinho de bolas tipo gira jarro (Cienlab, CE-300/120) por 48 h, seco em estufa a 110 °C por 24 h e desagregado em moinho de jarro rápido por 5 min. Detalhes sobre a preparação e obtenção das fritas do sistema LZSA podem ser obtidos no trabalho de Montedo (2005).

### 3.2.2 Determinação do ciclo térmico para produção de espumas do sistema LZSA

O pó vítreo LZSA foi umidificado a 5% e prensado uniaxialmente por meio de uma prensa hidráulica uniaxial (Bovenau, P10 ST) em uma matriz de aço a 50 MPa. As amostras de compactos de pós de vidro (precursor vitrocerâmico) obtidas, com 10 mm de diâmetro e cerca de 9 mm de altura foram secas em estufa a 110 °C por 2 h e queimadas em atmosfera oxidante (para sinterização e cristalização) em diferentes temperaturas (700, 750, 800, 850, 900 e 950 °C), durante diferentes intervalos de tempo (30, 60 e 90 min), com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. O resfriamento seguiu inercialmente até a temperatura ambiente.

### 3.2.3 Otimização reológica das suspensões vitrocerâmicas

#### 3.2.3.1 Determinação de fração de sólidos, dispersante e monômeros orgânicos para o processo *gelcasting*

Para determinar a máxima fração volumétrica de sólidos, foram preparadas, em meio aquoso, suspensões cerâmicas com teor de sólidos variando entre 30 e 42,5% em volume do pó vítreo LZSA, na ausência de dispersante. Após, estudou-se a influência do dispersante aniônico polimetacrilato de amônio (Darvan C-N), variando sua fração mássica de 0,5 a 3% em relação à massa de sólido da suspensão. Diferentes concentrações (20, 25 e 30%, em volume) do sistema de monômeros

selecionado no item 3.2.3.2 foram adicionadas para avaliar o comportamento reológico das suspensões.

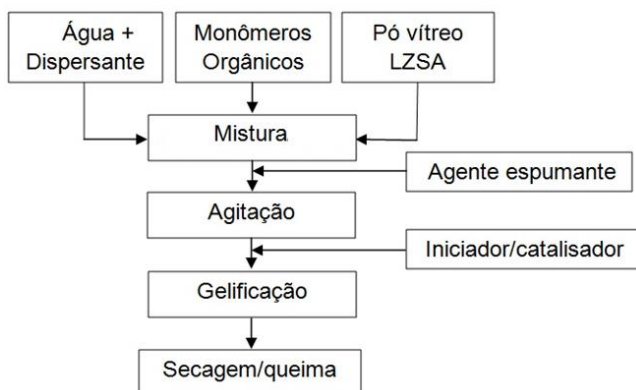
### 3.2.3.2 Determinação do sistema gelificante para a produção de espumas vitrocerâmicas

Os seguintes sistemas de monômeros foram selecionados para determinar o sistema gelificante na produção das espumas vitrocerâmicas: MAM:HMAM:MBAM; MAM:HMAM; MAM:MBAM e HMAM. A proporção molar entre MAM:HMAM:MBAM foi de 3:3:1 (SOUSA *et al.*, 2009a,b, 2011). A escolha do sistema foi definida a com o auxílio das análises de porosidade e resistência mecânica à compressão das espumas sinterizadas/cristalizadas a 750 °C/30 min, com 0,6% de agente espumante (Alkolan CP 30 EG).

### 3.2.4 Preparação das espumas vitrocerâmicas pelo processo *gelcasting*

O fluxograma da Fig. 15 apresenta, esquematicamente, a metodologia experimental utilizada neste trabalho, para a obtenção das espumas vitrocerâmicas pelo processo *gelcasting* de espuma.

Figura 15: Fluxograma esquemático da metodologia experimental utilizada para obtenção das espumas vitrocerâmicas pelo processo *gelcasting* de espuma.



Suspensões cerâmicas com teor de sólidos de 35% em vol. foram preparadas com pó vítreo LZSA e solução aquosa contendo 30% em vol. de monômeros orgânicos, N,N,N',N' - hidroximetilacrilamida (HMAM),

metacrilamida (MAM), metilenobisacrilamida (MBAM), em proporção molar de 3:3:1. As suspensões foram dispersas com 1% (em relação à massa de sólidos) de polimetacrilato de amônio (Darvan C-N) e desaglomerada em moinho de jarro rápido por 5 min (frações e sistema de monômeros orgânicos selecionados de acordo ao item 3.2.3). Em seguida, as suspensões, com temperatura inicial em torno de 35 °C foram divididas em alíquotas de 60 g, nas quais foram adicionados diferentes teores de agente espumante (Alkolan CP 30 EG), com base na massa da suspensão e agitadas em batedeira doméstica, ao ar, a uma velocidade constante de 950 rpm, por aproximadamente 3 min. Quantidades predeterminadas de catalisador (tetrametiletilenodiamina - TEMED) e iniciador (persulfato de amônio - APS), em razão molar de 1:1, foram adicionadas para promover a gelificação do sistema. As espumas produzidas foram imediatamente moldadas em béqueres de 600 mL. Após permanecer em estufa a 50 °C, por 24 h, as espumas foram desmoldadas, cortadas e tratadas termicamente (SOUSA *et al.*, 2009; POZZOBOM *et al.*, 2014a,b). O ciclo térmico, definido com auxílio de análises térmicas (TG/DSC) foi realizado com uma taxa inicial de aquecimento de 1 °C/min até 500 °C, com um patamar de 120 min, para eliminação do material orgânico. Subsequentemente, as amostras foram sinterizadas em diferentes temperaturas (750, 850 e 950 °C), com taxa de aquecimento de 5 °C/min, com um patamar de 30 min e resfriadas ao ar até a temperatura ambiente.

### 3.2.5 Preparação dos catalisadores suportados para produção de H<sub>2</sub>

As espumas vitrocerâmicas preparadas no item 3.2.4, com 0,2% de agente espumante, foram testadas como suportes catalíticos. Ni e Co foram impregnados nestes suportes, a fim de avaliar sua eficiência catalítica na reação de decomposição do etanol.

A metodologia utilizada no preparo dos catalisadores foi a de impregnação úmida, utilizando como fonte de níquel o sal de nitrato de níquel hexahidratado [Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O] e nitrato de cobalto hexahidratado [Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O] como fonte de cobalto. Esta metodologia envolveu basicamente quatro etapas:

1ª Etapa: contato do suporte catalítico/espuma vitrocerâmica com 10 mL de uma solução do sal do metal, com massa de nitrato dos metais necessária para obter o percentual metálico desejado (Eq. 10). O solvente foi eliminado sob agitação e lenta evaporação.

2ª Etapa: secagem em estufa a 100 °C por 24 h, para remoção completa do solvente (H<sub>2</sub>O).

3ª Etapa: calcinação em um forno tipo mufla a 700 °C durante 5 h, com taxa de aquecimento de 5 °C/min.

4ª Etapa: redução para obtenção das espécies metálicas desejadas. Foi colocado 0,5 g do material (espuma na forma de cilindro, impregnada e calcinada) no reator e ativado (reduzido) no próprio leito catalítico, sob fluxo de 25 mL/min de H<sub>2</sub>, a 700 °C por 2 h, com taxa de aquecimento de 10 °C/min.

A massa de nitrato dos metais necessária para impregnação e consequente obtenção dos catalisadores suportados foram obtidos utilizando a Eq. 12.

$$m_{sal} = \frac{\%_{met} \times m_{sup} \times MM_{sal}}{MM_{met} \times (100 - \%_{met})} \quad (12)$$

Onde,  $\%_{met}$ : porcentagem necessária do metal;  $m_{sup}$ : massa do suporte catalítico impregnado com o sal (g);  $MM_{sal}$ : massa molar do sal (g/mol);  $MM_{met}$ : massa molar do metal (g/mol).

### 3.2.6 Testes de atividade catalítica

#### 3.2.6.1 Reação de decomposição do etanol

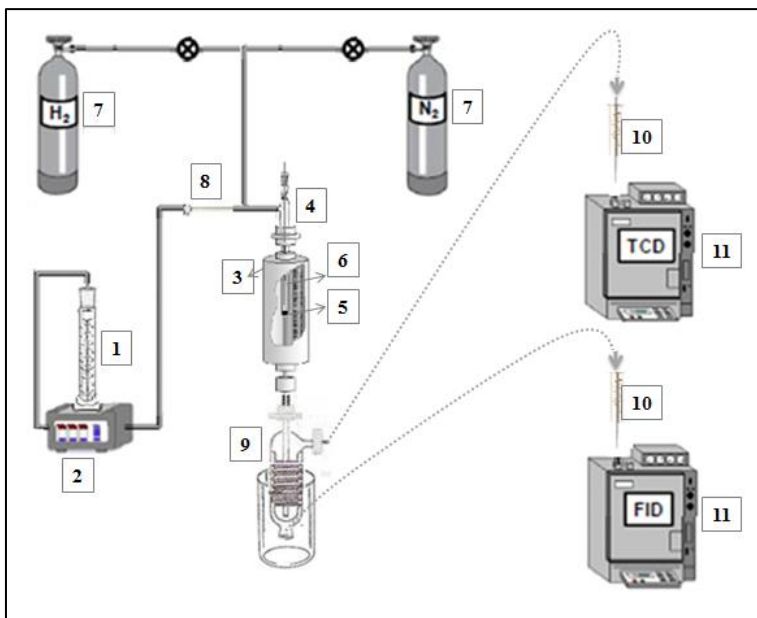
Os testes catalíticos da reação de decomposição do etanol foram realizados em fase gasosa, sob pressão atmosférica, utilizando o sistema reacional construído no próprio laboratório (Fig. 16). As reações foram realizadas em um reator tubular de quartzo de fluxo contínuo e leito fixo, de 13 mm de diâmetro interno, inserido em um forno tubular com temperatura controlada através de um controlador de temperatura e monitorada por dois termopares, um interno e outro externo ao reator. Os suportes impregnados (cilindros com massa de 0,5 g e dimensões de aproximadamente 10 mm x 10 mm) foram colocados no reator e ativados (reduzidos) no próprio leito catalítico (item 3.2.5, 4ª etapa).

As reações foram realizadas a 400, 550 e 700 °C, por 120 min, com vazões de 0,08 mL/min de álcool etílico absoluto (99,5%) líquido, introduzido no reator por meio de uma bomba peristáltica (Gilson – Minipuls 3) e 33,5 mL/min de nitrogênio gasoso (White Martins Gases Industriais SA), utilizado como gás de arraste. Assim, a composição molar da mistura reacional N<sub>2</sub>:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH utilizada foi de 1:1. O cálculo do fluxo do gás de arraste foi efetuado utilizando a Eq. 13 (MEZALIRA, 2011).

$$V_{\text{líquido}} = \frac{PxV_{\text{gasoso}} xMM}{dxRxT} \quad (13)$$

Onde: P = pressão (1 atm = 1,01325. 10<sup>5</sup> N/m<sup>2</sup>); MM = massa molar do etanol (46,06 g/mol); d = densidade do etanol (0,789 g/cm<sup>3</sup>); R = constante dos gases (8,314 N.m/K.mol); T = temperatura (298 K).

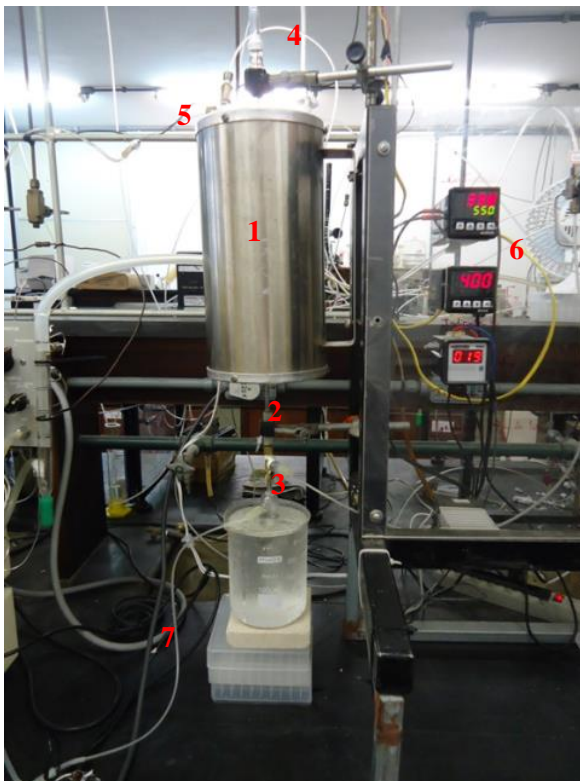
Figura 16: Representação esquemática da unidade catalítica de bancada usada na reação de decomposição do etanol. (1) etanol, (2) bomba dosadora, (3) forno, (4) reator de quartzo, (5) amostra no leito catalítico, (6) termopar, (7) gases, (8) agulha para passagem do etanol, (9) condensador, (10) seringas, (11) cromatógrafos gasosos.



Fonte: Adaptado de Mezalira (2011).

A Fig. 17 mostra uma fotografia da unidade catalítica de bancada, usada na reação de decomposição do etanol, no Laboratório de Catálise Heterogênea (LABOCATH) do Departamento de Química da UFSC.

Figura 17: Fotografia mostrando a unidade catalítica de bancada usada na reação de decomposição do etanol. (1) forno, (2) reator, (3) condensador, (4) entrada de gás, (5) entrada de etanol, (6) controladores de temperatura, (7) saída dos produtos gasosos formados.



### 3.2.6.2 Cálculo da composição da fase gasosa formada

Os diferentes produtos da reação de decomposição catalítica do etanol foram quantificados e analisados por cromatografia em fase gasosa. A composição da fase gasosa formada foi calculada usando um padrão externo. Para isso, utilizou-se uma mistura contendo os gases n-butano, propano, dióxido de carbono, monóxido de carbono, metano, nitrogênio e hidrogênio com concentrações conhecidas. Foi injetado no cromatógrafo um volume constante desse padrão, obtendo-se seus respectivos picos cromatográficos, valores de áreas relativas e porcentagens. Assim, foi possível relacionar o valor da porcentagem (ou

área do pico cromatográfico) do padrão com a concentração de cada produto obtido.

### 3.2.6.3 Cálculo de conversão do etanol

A conversão total do etanol ( $C_{EtOH}$ ) foi calculada utilizando-se a Eq. 14.

$$C_{EtOH}(\%) = \frac{v \text{ etanol convertido}}{v \text{ etanol alimentado}} \times 100 \quad (14)$$

### 3.2.6.4 Cálculo do carbono depositado

O material sólido, que se formou sobre a superfície do catalisador metálico suportado, na forma de coque ou na forma de carbono nanoestruturado, foi calculado de acordo com a Eq. 15.

$$C_{produzido} = \frac{(m_{Total} - m_{catalisador})}{m_{catalisador}} \quad (15)$$

Onde  $m_{Total}$  é a massa total (catalisador + carbono produzido após 120 min de reação) e  $m_{catalisador}$  é a massa de catalisador (suporte catalítico impregnado) utilizada (MEZALIRA, 2011).

## 3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

O pó vítreo do sistema LZSA, as espumas vitrocerâmicas, os catalisadores suportados e os produtos das reações foram caracterizados por diferentes técnicas de análises.

### 3.3.1 Caracterização física e química

#### 3.3.1.1 Área superficial específica (BET)

A determinação da área superficial específica do pó vítreo, das espumas vitrocerâmicas e dos catalisadores suportados foi realizada pelo método BET (SING *et al.*, 1985). As amostras foram desgaseificadas a 300 °C por 3 h. Os dados foram obtidos em um equipamento NOVA 1200, da marca Quantachrome Instruments.



### 3.3.1.2 Medidas reológicas

A caracterização reológica das suspensões foi realizada utilizando-se um viscosímetro (HAAKE - Viscotester 550) com geometria de cilindros concêntricos e temperatura controlada a 25 °C. Os parâmetros reológicos foram definidos por meio do software RheoWin para um fluxo ascendente-descendente com taxas de cisalhamento entre 0 e 1000 s<sup>-1</sup> durante aproximadamente 180 s para cada período.

As medidas de potencial zeta foram realizadas usando soluções diluídas do pó vítreo LZSA (0,1% em massa), na ausência e presença de dispersante (polimetacrilato de amônio), utilizando-se um analisador de potencial zeta (ZEN-3600, Malvern), em função do pH. Este foi ajustado usando soluções de 0,25 mol/L de NaOH e 0,25 mol/L de HCl (PINEDA-VÁSQUEZ *et al.*, 2014).

### 3.3.1.3 Densidade e porosidade

A densidade aparente ( $\rho$ ) dos compactos de pós do precursor vitrocerâmico LZSA queimados em diferentes temperaturas e tempos foi medida por meio do princípio de Arquimedes (REED, 1995), em água a 20 °C, utilizando uma balança analítica (Shimadzu, Ax200, precisão de 0,001 g). A densidade aparente das espumas foi calculada a partir de medidas de massa e de volume de amostras no estado verde e após sinterização/cristalização, com o auxílio de um paquímetro digital (Mitutoyo, CD-6" CSX-B), com 0,01 mm de resolução, usando a Eq. 16.

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (16)$$

A densidade teórica ou real ( $\rho_t$ ) do pó do precursor vitrocerâmico LZSA, passante em peneira de malha de 325 mesh, foi medida por picnometria a gás hélio. As medidas foram realizadas em equipamento Multi-Pycnometer (Quantachrome Instruments).

A densidade relativa ( $\rho_{rel}$ ) foi determinada pela razão entre a densidade aparente e a densidade teórica, expressa pela Eq. 17.

$$\rho_{rel} (\%) = (\rho/\rho_t).100 \quad (17)$$

Desta forma, a fração de vazios das espumas sinterizadas foi determinada pela porosidade ( $\epsilon$ ) expressa pela Eq. 18.

$$\varepsilon = \left(1 - \frac{\rho}{\rho_t}\right) \cdot 100 \quad (18)$$

#### 3.3.1.4 Distribuição de tamanho de partícula (DTP)

A distribuição e o tamanho médio de partículas do pó vítreo LZSA foram obtidos em um analisador de tamanho de partículas de varredura a laser, Mastersizer 2000 acoplado com o aparato Hydro 2000SM, da Malvern Instruments. Para realizar o ensaio, cerca de 15 mg da amostra foram misturadas em 10 mL de água. Esta suspensão foi gotejada no aparato (que tem um volume de aproximadamente 80 mL) até alcançar um obscurecimento do laser próximo a 10%. Em seguida, a leitura foi realizada.

#### 3.3.1.5 Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado - (ICP-MS)

Esta técnica analítica foi utilizada para determinar a quantidade de metal presente nas espumas vitrocerâmicas impregnadas. As amostras (massa de aproximadamente 110 mg) foram digeridas com a adição de 5 mL de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), 1 mL de ácido clorídrico ( $\text{HCl}$ ) e 0,4 mL de ácido fluorídrico ( $\text{HF}$ ), com assistência de micro-ondas (marca Milestone, modelo MLS 1200, Sorisole). Ao final da digestão, as amostras foram avolumadas para 50 mL com adição de água deionizada, para posterior determinação dos analitos. Estes foram analisados utilizando-se um espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) da marca Perkin Elmer, modelo NexIon 300 D, Shelton, USA, com introdução da amostra por nebulizador pneumático.

### 3.3.2. Caracterização estrutural e microestrutural

#### 3.3.2.1 Difração de raios X (DRX)

A difração de raios X foi empregada para confirmar a natureza amorfa do pó vítreo e determinar as fases presentes após tratamentos térmicos, bem como as fases presentes nos suportes calcinados e nos suportes após a redução dos íons metálicos. As medidas foram realizadas em um difratômetro de raios X, (Philips, PW 3710). Para a identificação das fases cristalinas formadas utilizou-se o banco de dados JCPDS.

### 3.3.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microestrutura e morfologia das espumas vitrocerâmicas a verde e sinterizadas e das espumas vitrocerâmicas impregnadas com as fases ativas foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura em um aparelho JEOL JSM-6390LV. As amostras foram dispostas sobre uma fita de carbono e recobertas com uma fina camada de ouro. A frequência e diâmetro médio de poros foram determinados utilizando-se um software de análise de imagens IMAGE J<sup>®</sup>.

Para medidas de EDS dos suportes catalíticos impregnados com Co e/ou Ni, utilizou-se o MEV de bancada (Hitachi 3030) acoplado a um detector de EDS da SwiftED3000.

O microscópio eletrônico de varredura com fonte de emissão de campo MEV-FEG (JEOL JSM-6701F) foi empregado para o estudo da morfologia e tamanhos de partículas dos metais suportados (Ni e Co). As amostras foram recobertas com ouro e a energia do canhão utilizada foi de 5 kV.

### 3.3.2.3 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As análises de MET-100 foram realizadas utilizando um equipamento Electron Microscope, JEOL-JEM-1011, com filamento de tungstênio de 100 kV. Para as imagens do MET-200, o equipamento utilizado foi o Electron Microscope JEOL-JEM-2100, com filamento de hexaboreto de lantânio (LaB<sub>6</sub>), sobre uma tensão aceleradora de 200 kV. Esses equipamentos estão disponíveis no LCME-UFSC. Os materiais foram dispersos em etanol e depositados diretamente sobre *grids* de cobre recobertos com filme de carbono (Carbon Film-300 mesh).

### 3.3.2.4 Microscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica utilizada para a caracterização de materiais carbonáceos, identificando os tipos de ligações e fornecendo informações sobre o grau de desordem da rede cristalina.

As medidas de espectroscopia Raman foram obtidas no espectrofotômetro Horiba/Jobin-Yvon LABRAM-HR, utilizando um laser de He-Ne com comprimento de onda de 632,8 nm e resolução espectral de 1 cm<sup>-1</sup>, a temperatura ambiente (DIAS *et al.*, 2010).

### 3.3.3 Caracterização térmica

#### 3.3.3.1 Ensaio dilatométrico (DIL)

A curva de retração térmica linear do pó vítreo LZSA foi obtida por meio de um dilatômetro ótico (Expert System solutions, Misura ODHT). Os corpos-de-prova utilizados (2x3 mm) foram aquecidos até 1200 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, em atmosfera oxidante (ar). A partir dessa curva determinaram-se as temperaturas de início e término do processo de densificação.

#### 3.3.3.2 Análises termogravimétrica (ATG) e calorimétrica diferencial (DSC)

As temperaturas associadas às perdas de massa e/ou transformações de fases das espumas vitrocerâmicas foram determinadas por análises termogravimétrica e calorimétrica diferencial (ATG-DSC). Essas medidas foram realizadas em um equipamento Netzsch STA 429. Para as espumas, a velocidade de aquecimento de 20 °C/min, em ar sintético, em um intervalo de temperatura compreendido entre 25 e 1200 °C, utilizando-se amostras das espumas a verde, em pó, de 30 mg e material de referência (cadinho de alumina vazio). Para os materiais carbonáceos, as análises termogravimétricas foram realizadas em atmosfera oxidante, em um equipamento Netzsch, STA 409, a uma velocidade de aquecimento de 10 °C/min, em um intervalo de temperatura compreendido entre 25 e 800 °C, permitindo estudar a estabilidade do carbono formado após 120 min de reação.

#### 3.3.3.3 Medidas de retração térmica linear

Corpos-de-prova cilíndricos (de aproximadamente 15 mm de diâmetro e 18 mm de altura) do pó vítreo LZSA e das espumas vitrocerâmicas foram medidos antes e depois do processo de queima, com paquímetro digital (Mitutoyo, CD-6" CSX-B), 0,01 mm de resolução. A retração térmica linear foi determinada pela Eq. 19:

$$R_t (\%) = \left( \frac{L_i - L_f}{L_i} \right) \cdot 100 \quad (19)$$

Onde  $R_t$  é a retração térmica linear (%),  $L_i$  é a medida da altura da amostra a verde (mm) e  $L_f$  é a medida da altura da amostra queimada (mm).

### 3.3.3.4 Coeficiente de expansão térmica linear (CETL)

O coeficiente de expansão térmica linear (CETL) do material vitrocerâmico (LZSA), na forma de um bastão, queimado a 980 °C por 30 min, foi medido a partir da curva de expansão térmica produzida em um dilatômetro ótico (Expert System Solution, Misura ODHT) a uma taxa de aquecimento de 5 °C/min entre 25 e 1000 °C, em atmosfera oxidante (ar).

### 3.3.4 Caracterização mecânica

#### 3.3.4.1 Resistência mecânica à compressão

Os ensaios de resistência mecânica à compressão de, em média, cinco corpos-de-prova cilíndricos de espumas vitrocerâmicas, com, aproximadamente, 10 mm de diâmetro (SOUSA *et al.*, 2009a,b) foram realizados em uma máquina universal de ensaios mecânicos–EMIC DL 2000. Nos ensaios foi utilizada uma célula de carga de 2000 kgf, a temperatura ambiente, com velocidade de carregamento de 0,5 mm/min e demais condições de teste adaptada da Norma ASTM C496-90. As superfícies das amostras ortogonais à aplicação de carga de compressão foram cobertas por uma borracha semirrígida, para eliminar os efeitos do carregamento localizado, devido às variações na topografia das mesmas.

### 3.3.5 Caracterização fluidodinâmica

#### 3.3.5.1 Ensaios de permeabilidade

Os ensaios de permeabilidade das espumas vitrocerâmicas foram realizados no Laboratório de Operações Unitárias/UNAERP, Ribeirão Preto-SP. Dez conjuntos de valores de pressão de entrada ( $P_i$ ), pressão de saída ( $P_o = 712$  mmHg) e de velocidade superficial de escoamento ( $v_s$ ) do ar foram coletados, à temperatura de 28 °C ( $\mu_{s,ar} = 1,87 \times 10^{-5}$  Pa.s;  $\rho_{s,ar} = 1,10$  kg.m<sup>-3</sup>). As dimensões dos corpos-de-prova utilizados, em forma de discos, foram de  $1,5 \times 10^{-2}$  m de diâmetro e  $1,2 \times 10^{-2}$  m de espessura. As laterais dos corpos-de-prova foram seladas para evitar o escoamento radial. A amostra foi fixada em um invólucro de alumínio e adaptada à câmara de ensaio. Durante o ensaio, o ar é forçado a passar através das amostras porosas em regime estacionário, com escoamento

descendente. A vazão volumétrica resultante foi controlada por válvula e medida em um rotâmetro, após a passagem pela amostra. A queda de pressão do ar foi medida por um micromanômetro digital e registrada como uma função da vazão volumétrica de ar. Foram coletados pares de dados de vazão e pressão. A vazão ( $Q$ ) foi convertida para velocidade superficial do ar ( $v_s$ ). Os dados obtidos foram tratados usando um modelo parabólico do tipo:  $y = ax + bx^2$ , onde  $y$  é o  $\Delta P$  e o  $x$  é a velocidade do fluido  $v_s$ . Os parâmetros de permeabilidade da equação de Forchheimer (Eq. 3) foram calculados com base no ajuste das constantes  $a$  (usando  $k_1 = \mu/a$ ) e  $b$  (usando  $k_2 = \rho/b$ ) (INNOCENTINI; SEPULVEDA; ORTEGA, 2005 em SCHEFFLER; COLOMBO, 2005).

### 3.3.6 Caracterização cromatográfica

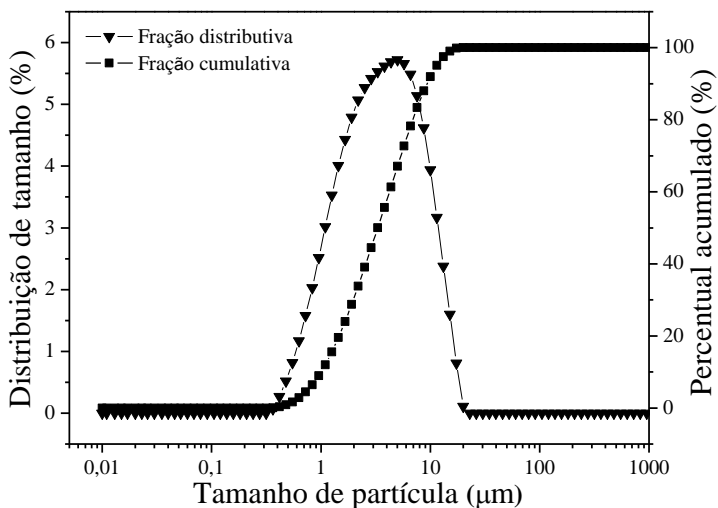
Os testes catalíticos da reação de decomposição do etanol foram realizados em fase gasosa, sob pressão atmosférica, no Laboratório de Catálise Heterogênea (LABOCATH) do Departamento de Química da UFSC. As injeções nos cromatógrafos foram feitas manualmente. Os gases produzidos ( $H_2$ ,  $CH_4$  e  $CO$ ) foram analisados em um cromatógrafo gasoso (Shimadzu GC-8A) equipado com duas colunas de separação (Peneira molecular 5A e Porapak-Q), com detector de condutividade térmica (TCD), com temperatura do injetor/detector a  $110\text{ }^\circ\text{C}$  e temperatura do forno a  $80\text{ }^\circ\text{C}$ . Para as análises dos condensados, a presença de água e etanol foi analisada na Coluna Porapak-Q, nas mesmas condições das análises dos gases e, a presença de outros produtos líquidos foi analisada em um cromatógrafo gasoso (Shimadzu GC-14B) com detector de ionização de chama (FID).

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DO PÓ VÍTREO LZSA

A Fig. 18 apresenta a distribuição granulométrica do pó vítreo LZSA após o processo de moagem. O pó apresentou uma distribuição de tamanho de partículas uniforme (monomodal), com tamanho médio de partícula ( $d_{50}$ ) em torno de 3,8  $\mu\text{m}$ .

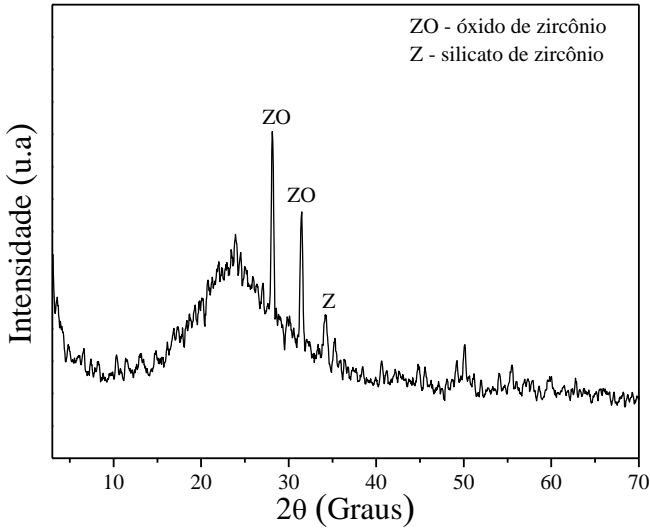
Figura 18: Curva de distribuição granulométrica do pó vítreo do sistema LZSA.



A densidade teórica obtida para o pó vítreo LZSA foi de 2,63  $\text{g}/\text{cm}^3$  e área superficial específica de 1,42  $\text{m}^2/\text{g}$ . Estes valores estão de acordo com a literatura (SOUSA, 2007).

A Fig. 19 mostra o difratograma de raios X do pó vítreo LZSA. Este exibe uma banda amorfa em torno de  $24^\circ$  e reflexões associadas às fases cristalinas de silicato de zircônio,  $\text{ZrSiO}_4$  (JCPDS 72-0402) e óxido de zircônio,  $\text{ZrO}_2$  (JCPDS 78-0047). Essas cristalizações parciais atuam como sítios de nucleação no processo de cristalização do material (RABINOVICH, 1985).

Figura 19: Difratograma de raios X do pó vítreo LZSA.

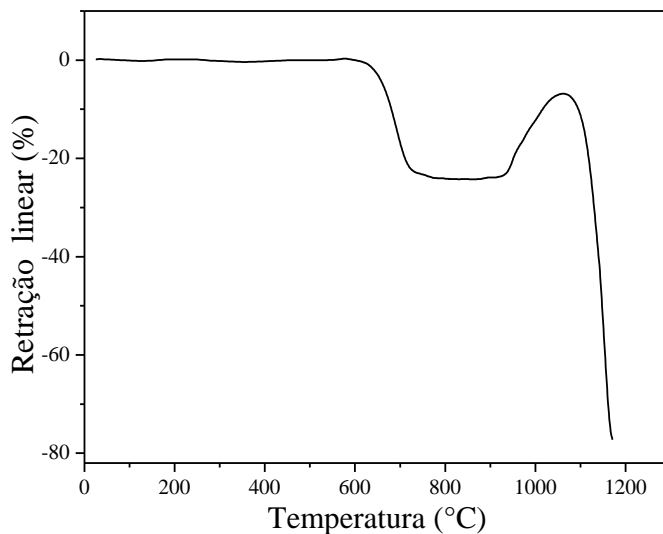


#### 4.2 COMPORTAMENTO DO PÓ VÍTREO LZSA DURANTE O PROCESSO DE QUEIMA (SINTERIZAÇÃO/CRISTALIZAÇÃO)

A Fig. 20 mostra a curva de retração linear, obtida por dilatometria ótica, de um compacto de pó vítreo LZSA em função da temperatura, com velocidade de aquecimento de 10 °C/min, ao ar. Observa-se que a densificação, em termos de retração linear, começa em torno de 620 °C, atingindo máximo valor num pequeno intervalo de temperatura ( $\Delta T \approx 100$  °C). A retração linear máxima é de aproximadamente 23%. A cristalização começa logo após o término do processo de densificação e permanece praticamente constante até 930 °C, quando ocorre uma expansão causada pelo início da fusão das fases cristalinas formadas.



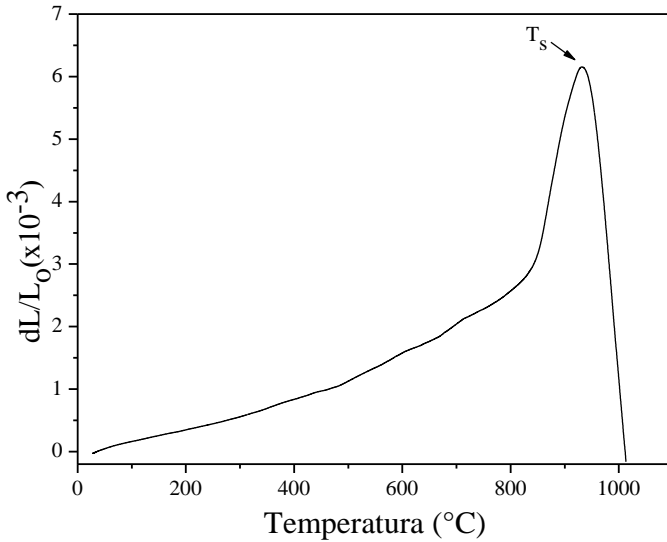
Figura 20: Curva de retração linear, obtida por dilatometria ótica, em função da temperatura para um compacto de pó vítreo LZSA, com velocidade de aquecimento de 10 °C/min, ao ar.



A Fig. 21 mostra a curva de expansão térmica linear de um bastão de LZSA queimado a 980 °C por 30 min. A amostra foi aquecida a 5 °C/min até a temperatura de 1000 °C, ao ar.

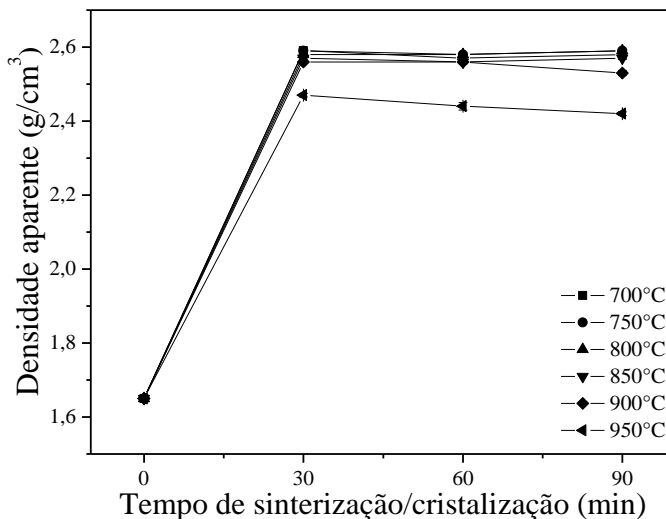
A curva obtida foi utilizada para determinar o coeficiente angular na faixa de temperatura de 28 – 500 °C, que é igual ao coeficiente de expansão térmica linear ( $\alpha$ ). O valor encontrado foi de  $2,63 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ . A partir dessa curva foi possível também estimar o valor da temperatura de amolecimento ( $T_s = 933 \text{ } ^\circ\text{C}$ ).

Figura 21: Curva de expansão térmica linear do vitrocerâmico LZSA sinterizado a 980 °C/30 min, com velocidade de aquecimento de 5 °C/min, ao ar.



A Fig. 22 mostra como o pó vítreo LZSA se comportou durante o processo de queima, em função da temperatura e do tempo de sinterização/cristalização. Observa-se que a densificação do material ocorre num pequeno intervalo de tempo (30 min) para as amostras queimadas nas diferentes temperaturas (700-950 °C). A partir deste tempo, a densidade aparente torna-se praticamente constante, com exceção para as amostras queimadas a 950 °C, as quais apresentaram uma ligeira queda. Tal fato está relacionado com o aumento de porosidade causado pelo aumento da cristalinidade do material (SOUSA, 2007). Com base nessas informações, pode-se afirmar que a máxima densificação é alcançada quando as amostras são queimadas no intervalo de 700 a 900 °C por 30 min. Estes dados estão em acordo com os dados de retração linear mostrado na Fig. 20.

Figura 22: Densidade aparente dos compactos de pós do precursor vitrocerâmico LZSA queimados (sinterizados/cristalizados) em diferentes temperaturas e tempos.

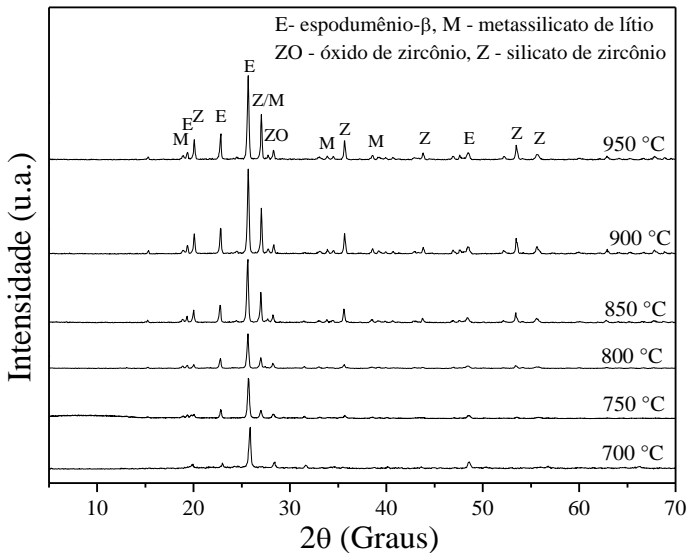


A Fig. 23 mostra os difratogramas de raios X das amostras tratadas termicamente no intervalo de 700 – 950 °C por 30 min.

As principais fases cristalinas formadas, para a composição vitrocerâmica LZSA selecionada para este trabalho, são espodumênio- $\beta$  (JCPDS 35-0794) e silicato de zircônio (JCPDS 72-0402) (RAMBO *et al.*, 2006), as quais são responsáveis por um baixo coeficiente de expansão térmica e altas resistências à abrasão e química, respectivamente. Também foram encontradas outras fases minoritárias como óxido de zircônio (JCPDS 78-0047), que aparece a 700 °C, o qual contribui para o aumento da resistência química e mecânica do material e metassilicato de lítio (JCPDS 29-0828) que aparece a partir de 850 °C a qual é indesejada no material devido a seu alto coeficiente de expansão térmica.

Esses resultados corroboram com os resultados encontrados por Sousa (2007) onde amostras do sistema LZSA foram submetidas a um tratamento térmico na faixa de 650 a 850 °C.

Figura 23: Difratogramas de raios X das amostras tratadas termicamente no intervalo de 700 a 950 °C, por 30 min.

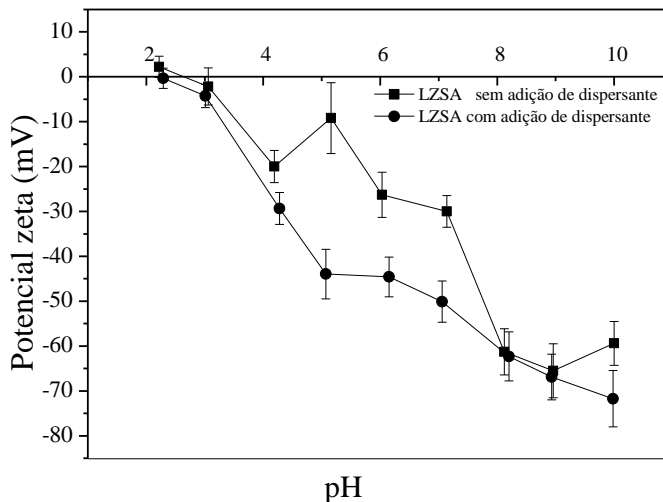


#### 4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS SUSPENSÕES CERÂMICAS

A Fig. 24 mostra a variação do potencial zeta para o pó vítreo, sem e com adição do dispersante polimetacrilato de amônio (Darvan C-N), em função do pH. Para a suspensão de pó vítreo LZSA, sem adição de dispersante, o pH foi de 7,2 e com dispersante o pH foi de 8,0. No estudo do potencial zeta em função da variação do pH, para a suspensão sem adição de dispersante, observa-se que o pó vítreo apresentou ponto isoelétrico (PIE) localizado em pH 2,6 (valor de pH onde o somatório de cargas elétricas ao redor das partículas é zero). Acima deste valor, a suspensão apresentou valores de potencial zeta negativos, atingindo o valor máximo em torno de -65,5 mV em pH 9,0. Quando adicionado o dispersante, o PIE foi deslocado para pH aproximadamente 2,2. Este fenômeno deve-se, provavelmente, à presença do cátion  $\text{NH}_4^+$  do dispersante polimetacrilato de amônio, que consegue dar uma maior estabilidade para a suspensão (PETTERSSON *et al.*, 2000), o qual também refletiu no incremento do valor absoluto do potencial zeta ao longo do pH. A partir de pH 6,0, o potencial zeta tornou-se altamente negativo, com valores entre -44,5 mV e -71,7 mV. Nesses valores de

pH, essas suspensões (sem e com adição de dispersante) são estáveis ou defloculadas (REED, 1995) não necessitando de ajustes.

Figura 24: Variação do potencial zeta para o pó vítreo LZSA com e sem adição de dispersante polimetacrilato de amônio em função do pH.

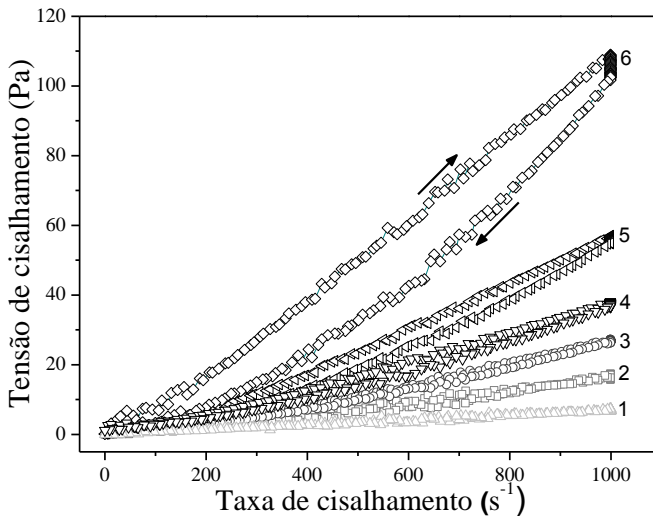


O comportamento reológico das suspensões aquosas do pó vítreo LZSA com concentrações de sólidos variando de 30 a 42,5% em volume, sem dispersante, é mostrado na Fig. 25. Observa-se que, com o aumento da concentração de sólidos, a viscosidade da suspensão aumenta e o comportamento reológico desta passa a depender do tempo (tixotropia), ou seja, a viscosidade da suspensão diminui para uma taxa de cisalhamento constante. A tixotropia é caracterizada pela formação do laço de histerese entre o fluxo de subida e descida das curvas de tensão de cisalhamento (representado na curva 6). Observa-se também que as suspensões apresentam comportamento dilatante, caracterizado por um aumento da viscosidade aparente com a elevação da taxa de cisalhamento aplicada. Este comportamento é característico de suspensões altamente concentradas, onde as partículas encontram-se muito bem empacotadas e bastante próximas entre si (PANDOLFELLI *et al*, 2000).

Assim, para pequenas taxas de cisalhamento o fluxo de líquido entre as partículas é relativamente fácil, mas torna-se cada vez mais difícil em condições de cisalhamento mais intensas.

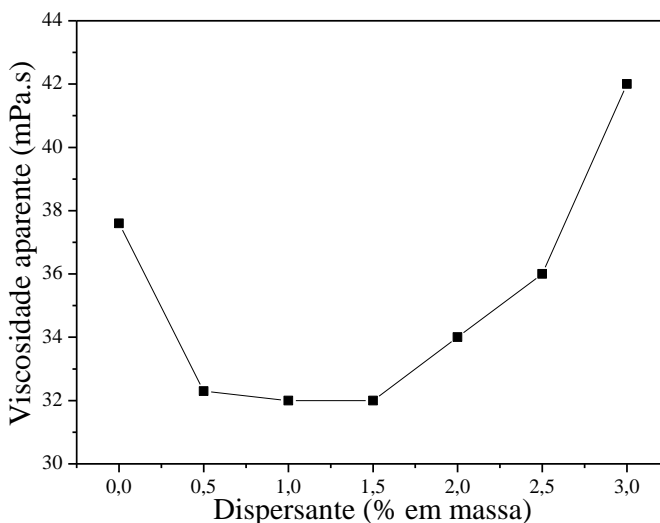
A presença de partículas com elevada rugosidade superficial e formato assimétrico, a existência de pronunciadas forças de repulsão entre as partículas, a estreita distribuição granulométrica e o aumento da concentração efetiva de sólidos da suspensão são fatores que podem contribuir para a ocorrência de dilatância numa suspensão (PANDOLFELLI *et al.*, 2000).

Figura 25: Curvas de tensão de cisalhamento para suspensões de pó vítreo LZSA contendo diferentes concentrações de sólidos, em volume.



Após obtenção das curvas de fluxo, definiu-se a suspensão com 40% em volume de sólidos como a mais adequada para dar prosseguimento ao estudo reológico, devido à acentuada histerese que as suspensões apresentaram em concentrações superiores a esta. A Fig. 26 mostra a viscosidade aparente das suspensões cerâmicas (a 500  $s^{-1}$ ), em função da fração mássica de dispersante polimetacrilato de amônio (0,5 a 3% em relação à massa de sólido da suspensão). Observa-se que há uma diminuição da viscosidade aparente da suspensão na presença de 0,5% de dispersante, tornando-se praticamente constante na faixa de 0,5-1,5% e, após este ponto ocorre um aumento da viscosidade. Esta característica pode ser atribuída ao mecanismo de estabilização eletroestérica (HOTZA, 1997; PANDOLFELLI *et al.*, 2000) desse polieletrólito na superfície das partículas.

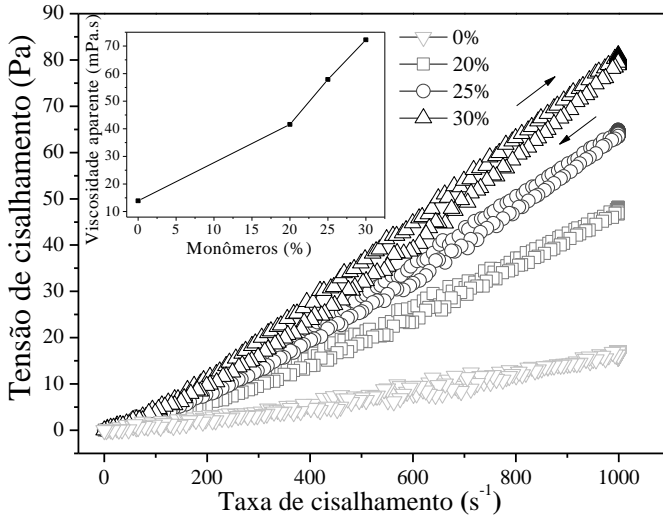
Figura 26: Variação da viscosidade relativa (a  $500\text{ s}^{-1}$ ) em função da fração mássica de dispersante (polimetacrilato de amônio) para suspensões contendo 40%-vol. de pó vítreo LZSA.



Com o objetivo de estudar a influência da adição de monômeros utilizados no processo *gelcasting* (SOUSA *et al.*, 2009a,b, 2011), optou-se em dar sequência ao estudo com a suspensão contendo 35%-vol. de pó vítreo, já que para a concentração otimizada do pó e a adição dos monômeros ocorreram aumentos significativos na viscosidade da suspensão, dificultando a formação de espumas de baixa densidade. A massa de dispersante utilizada foi de 1% (em relação à massa de sólidos).

A Fig. 27 apresenta as curvas de tensão de cisalhamento para suspensões contendo 35%-vol. de pó vítreo LZSA, 1% em massa (em relação à massa de sólidos) de dispersante (polimetacrilato de amônio) e diferentes concentrações de monômeros: HMAM, MAM e MBAM, em proporção molar de 3:3:1 (SOUSA *et al.*, 2009a,b, 2011). Observa-se que, com a adição dos monômeros, as suspensões continuaram apresentando comportamento dilatante e tixotrópico. O aumento da viscosidade fica fortemente evidenciado quando se compara a viscosidade aparente das suspensões (a  $500\text{ s}^{-1}$ ) de pó vítreo LZSA preparadas com 35%-vol. sem monômeros e com monômeros (em destaque na Figura 27), indicando a influência dos mesmos sobre a reologia da suspensão.

Figura 27: Curvas de tensão de cisalhamento para suspensões contendo 35%-vol. de pó vítreo LZSA, 1% de dispersante (polimetacrilato de amônio) e diferentes concentrações em volume de monômeros HMAM/MAM/MBAM em proporção molar de 3:3:1.



## 4.4 PRODUÇÃO DE ESPUMAS VITROCERÂMICAS

### 4.4.1 Determinação do sistema gelificante

Os seguintes sistemas de monômeros foram selecionados para determinar o sistema gelificante na produção das espumas vitrocerâmicas:

- MAM, HMAM e MBAM (na proporção molar de 3:3:1);
- MAM e HMAM (na proporção molar de 1:1);
- MAM e MBAM (na proporção molar de 3:1);
- HMAM

As suspensões cerâmicas foram preparadas com 35%-vol. de pó vítreo LZSA, 30%-vol. de cada sistema de monômeros orgânicos selecionado, 1% em massa (em relação à massa de sólidos) de dispersante (polimetacrilato de amônio), 0,6% em massa (em relação à massa de sólidos) de agente espumante (Alkolan CP 30 EG) e quantidades predeterminadas de catalisador (tretametililenodiamina) e iniciador (persulfato de amônio), em uma proporção molar de 1:1.



A escolha do sistema foi definida com o auxílio das análises de porosidade e resistência mecânica à compressão (Tab. 2) das amostras sinterizadas/cristalizadas a 750 °C/30 min.

Tabela 2: Dados de porosidade e resistência mecânica à compressão das espumas vitrocerâmicas sinterizadas/cristalizadas a 750 °C/30 min, com 35%-vol. de pó vítreo, 30%-vol. de monômeros e 0,6% em massa de agente espumante.

<b>Monômeros</b>	<b>Porosidade (%)</b>	<b>Resistência mecânica à compressão (MPa)</b>
MAM-HMAM	86,7 ± 1,5	0,16 ± 0,02
MAM-MBAM	92,8 ± 0,4	0,29 ± 0,04
MAM-HMAM-MBAM	92,0 ± 0,4	0,44 ± 0,04
HMAM*	----	----

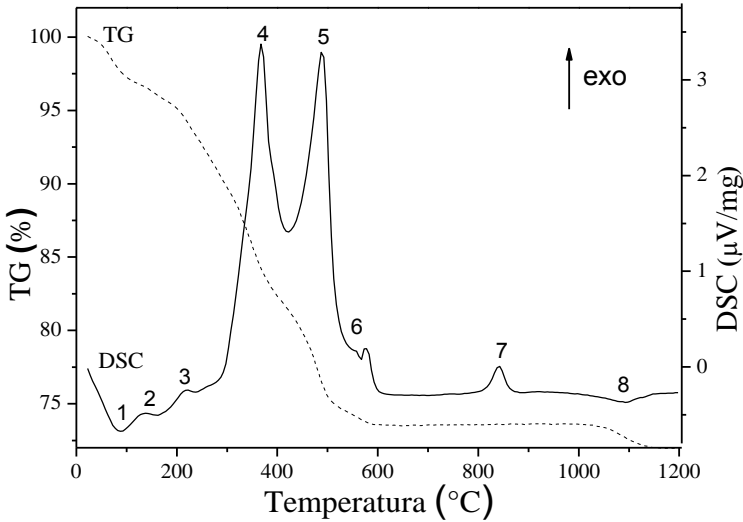
\* Não foi possível produzir espumas vitrocerâmicas usando apenas o monômero HMAM.

O sistema MAM-MBAM-HMAM apresentou melhor resistência mecânica (Tab. 2) e porosidade adequada para espumas. Este sistema foi escolhido para dar prosseguimento à produção de espumas vitrocerâmicas do sistema LZSA pelo processo *gelcasting*.

#### 4.4.2 Definição do ciclo térmico

A Fig. 28 refere-se às curvas de análises termogravimétrica e calorimétrica diferencial (TG-DSC) da espuma vitrocerâmica do sistema LZSA, produzida por *gelcasting*, usando o sistema de monômeros selecionado no item 4.4.1 (MAM-MBAM-HMAM, com proporção molar de 3:3:1).

Figura 28: Curvas de análises termogravimétrica e calorimétrica diferencial (TG-DSC) da espuma vitrocerâmica do sistema LZSA.



Foram identificados, na Fig. 28, oito eventos. O evento endotérmico 1, em aproximadamente 90 °C, refere-se à eliminação de água; os eventos exotérmicos, 2, 3, 4 e 5 caracterizam a reação de decomposição do material orgânico. O evento endotérmico 6, em torno de 570 °C, foi identificado como a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ). Este é encontrado na literatura para o LZSA (MONTEDO *et al.*, 2012) em torno de 580 °C. O evento exotérmico 7, em torno de 840 °C, caracteriza a temperatura de cristalização do material ( $T_c$ ). Esta temperatura ocorreu um pouco acima da encontrada na literatura (MONTEDO *et al.*, 2012), porém este fato era esperado devido ao maior tamanho das partículas. O evento endotérmico 8, na temperatura em torno de 1080 °C, corresponde à temperatura de fusão ( $T_f$ ) das fases cristalinas formadas.

De acordo com dados da Fig. 28, definiu-se o ciclo térmico para as espumas vitrocerâmicas. O ciclo foi realizado com uma taxa inicial de aquecimento de 1°C/min até 500 °C, com um patamar de 120 min, para eliminação total do material orgânico. Subsequentemente, as espumas foram submetidas à sinterização/cristalização a 750 °C (Sousa, *et al.*, 2009), com taxa de aquecimento de 5 °C/min, com um patamar de 30 min e resfriadas ao ar até a temperatura ambiente.

#### 4.4.3 Determinação da porcentagem de pó vítreo LZSA e monômeros

Para determinar a porcentagem de monômeros e de pó vítreo LZSA para a produção das espumas vitrocerâmicas, várias amostras foram produzidas, variando-se a porcentagem de pó e/ou monômeros.

A Tab. 3 apresenta os valores de porosidade e de resistência mecânica das espumas vitrocerâmicas com 0,6% de agente espumante e sinterizadas/cristalizadas a 750 °C/30 min.

Tabela 3: Valores de porosidade e resistência mecânica das espumas vitrocerâmicas produzidas com diferentes porcentagens de pó vítreo LZSA e/ou monômeros e sinterizadas/cristalizadas a 750 °C/30 min, com 0,6%, em massa, de agente espumante.

<b>% pó vítreo LZSA / % de monômeros</b>	<b>Porosidade, <math>\epsilon</math> (%)</b>	<b>Resistência Mecânica, RM (MPa)</b>
35% / 30%	92,0 ± 0,4	0,44 ± 0,04
35% / 25%	91,5 ± 0,5	0,16 ± 0,03
35% / 20%*	---	---
37% / 30%	91,7 ± 0,5	0,45 ± 0,02
30% / 30%*	-----	---

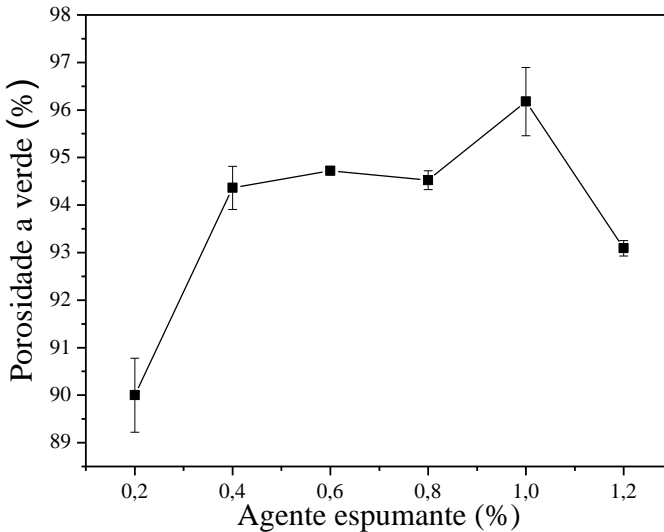
\* Não apresentaram resistência à verde.

Com base nos resultados da Tab. 3, definiu-se a porcentagem de pó vítreo LZSA e de monômeros para a produção das espumas vitrocerâmicas. Para a espuma com 35% de pó e 25% de monômeros, a resistência mecânica foi muito baixa. Comparando-se as espumas com 35% de pó e 30% de monômeros com as de 37% de pó e 30% de monômeros, observa-se que os resultados não apresentaram diferenças significativas na porosidade e resistência mecânica, optando-se por trabalhar com 35% de pó vítreo LZSA e 30% de monômeros.

#### 4.4.4 Espumas com diferentes porcentagens de agente espumante

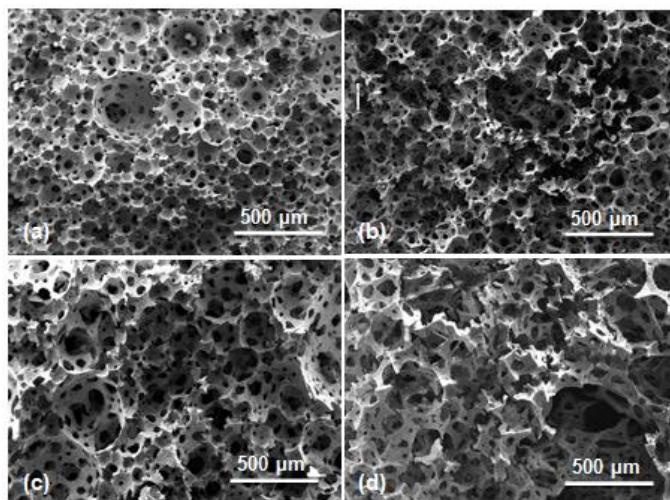
A Fig. 29 mostra a variação da porosidade das espumas a verde, com 35%-vol. de pó vítreo, 30%-vol. de monômeros, em relação à variação da concentração do agente espumante. Observa-se que a porosidade a verde das espumas vitrocerâmicas tem um aumento acentuado de 90 a 94% com a variação de 0,2 a 0,4% de agente espumante, mantendo-se praticamente constante até 0,8% e, atingindo o seu valor máximo (96%) com 1,0% de agente espumante.

Figura 29: Efeito da concentração do agente espumante Alkolan CP 30 EG (0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 e 1,2%) sobre a porosidade das espumas vitrocerâmicas a verde, com 35%-vol. de pó vítreo, 30%-vol. de monômeros.



A Fig. 30 mostra as micrografias (MEV) das espumas a verde com 0,2, 0,4, 1,0 e 1,2% de agente espumante. Nas espumas com adição de 0,2; 0,4 e 1,0% de agente espumante observa-se uma estrutura com poros tendendo a uma geometria esférica e interconectados por janelas nas paredes das células. Para as espumas preparadas com 1,2% de espumante, observa-se alteração no formato das células, provavelmente provocado por danos da estrutura celular resultantes do crescimento, coalescência e colapso de bolhas durante as etapas de aeração, gelificação e secagem da espuma. Esta observação também pode ser evidenciada pela redução da porosidade como mostrado na Fig. 29.

Figura 30: Micrografias (MEV) da superfície fraturada de espumas a verde com: (a) 0,2%; (b) 0,4%, (c) 1,0% e (d) 1,2% em massa de agente espumante (Alkolon CP 30 EG).

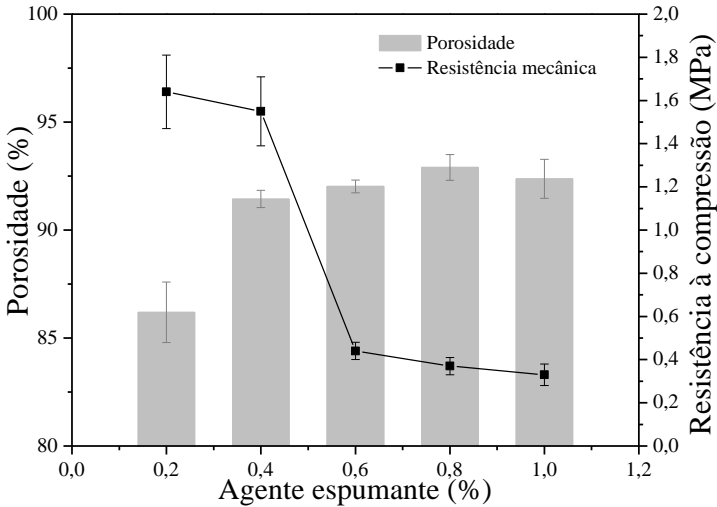


Assim, 1,0% em massa de agente espumante (em relação à massa de sólidos) foi considerada a concentração limite para produzir espumas vitrocerâmicas do sistema LZSA com 35%-vol. de pó vítreo e 30%-vol. de monômeros (MAM-MBAM-HMAM na proporção molar 3:3:1).

#### 4.5 CARACTERIZAÇÃO DAS ESPUMAS VITROCERÂMICAS PRODUZIDAS

Espumas vitrocerâmicas foram queimadas a 750 °C/30 min. A Fig. 31 apresenta a relação entre porosidade e resistência mecânica à compressão das espumas produzidas, em função da porcentagem de agente espumante utilizado. Observa-se, na Fig. 31, que a resistência mecânica diminui à medida que a porcentagem de agente espumante aumenta. A porosidade é menor para a menor porcentagem de agente espumante utilizada (0,2%), aumentando para concentrações maiores e mantendo-se praticamente constante até 1%.

Figura 31: Porosidade e resistência mecânica à compressão de espumas queimadas a 750 °C/30 min em função da concentração de agente espumante.



#### 4.5.1 Área superficial específica das espumas vitrocerâmicas

A Tab. 4 apresenta os valores das áreas superficiais específicas das espumas produzidas com as diversas concentrações de agente espumante, determinadas pelo método BET.

Tabela 4: Área superficial específica das espumas produzidas nas diversas concentrações de agente espumante.

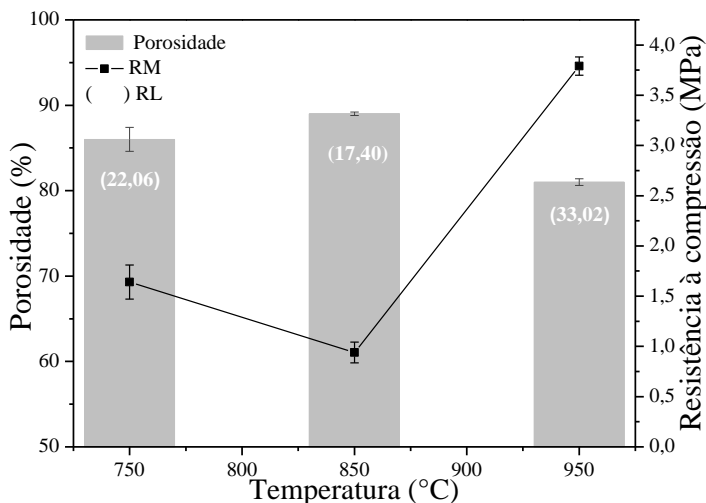
Agente Espumante (%)	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
Área superficial específica (m <sup>2</sup> /g)	5,4	9,5	6,7	7,9	11,7

Observa-se, na Tab. 4, que a área superficial específica das espumas vitrocerâmicas produzidas nas concentrações de 0,2 a 1,0% de agente espumante, variou numa estreita faixa (5,4 a 11,7 m<sup>2</sup>/g). Estes valores são superiores ao valor de área superficial específica obtida para o pó vítreo LZSA (1,42 m<sup>2</sup>/g).

#### 4.5.2 Avaliação do efeito térmico sobre as propriedades das espumas vitrocerâmicas

Espumas vitrocerâmicas com 35%-vol. de pó vítreo LZSA, 30%-vol. de monômeros (HMAM, MAM, MBAM, em proporção molar 3:3:1), 1 % de dispersante, 0,2 % de agente espumante e quantidades predeterminadas de TEMED e APS (na proporção molar de 1:1) foram queimadas, a diferentes temperaturas, para avaliar a influência do efeito térmico em relação a porosidade, retração linear (RL) e resistência mecânica à compressão (RM) das mesmas. Pode-se observar, na Fig. 32, que quanto menor a retração linear, menor é a resistência mecânica e maior é a porosidade. Para a temperatura de 850 °C, a porosidade aumentou e RL e RM diminuíram, apesar do aumento da temperatura. Este resultado está de acordo com o observado nas análises termogravimétrica e calorimétrica diferencial (Fig. 28). Nesta temperatura ocorre a cristalização formando fases mais densas e deixando, na estrutura, poros a sua volta.

Figura 32: Porosidade, resistência mecânica à compressão (RM) e retração linear (RL) das espumas vitrocerâmicas, com 35%-vol. de pó vítreo LZSA, 30%-vol. de monômeros, 1% de dispersante e 0,2% de agente espumante, em função da temperatura de queima.



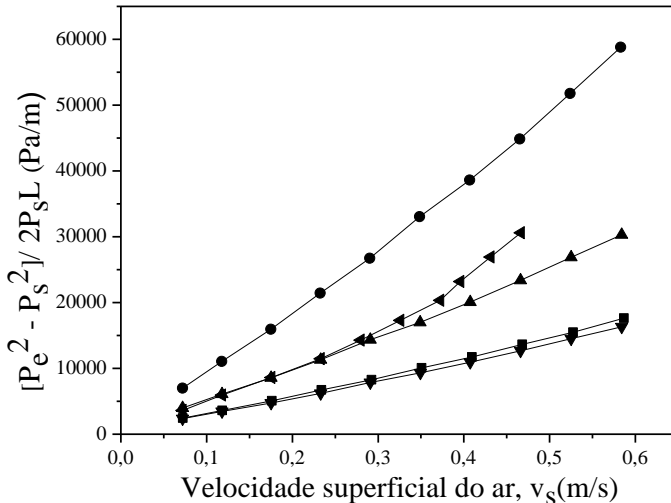
Considerando que, nas diferentes temperaturas (750, 850 e 950 °C), foram encontrados valores de resistência mecânica à

compressão superiores a 1,0 MPa e elevada porosidade (acima de 80%), optou-se em trabalhar com as espumas vitrocerâmicas queimadas a 750 °C/30 min, em função do consumo energético, pois sabe-se que, na maioria dos casos, uma redução na temperatura em um processo industrial, resulta em redução de custos de operação e, conseqüentemente, em uma grande economia para a empresa.

#### 4.5.3 Permeabilidade a temperatura ambiente

A Fig. 33 mostra as curvas de queda de pressão em função da velocidade superficial do ar medida na temperatura ambiente de cinco espumas vitrocerâmicas queimadas a 750 °C/30 min, com 0,2% de agente espumante. Observa-se que a queda de pressão aumenta com o aumento da velocidade superficial do ar, seguindo uma tendência parabólica, confirmando que, neste caso, a equação de Forchheimer se ajusta melhor aos dados experimentais do que a equação de Darcy. Pode-se observar também que as amostras apresentaram diferentes valores de queda de pressão para o intervalo de velocidade superficial do ar analisado (0,07 a 0,6 m/s), indicando que essas amostras apresentavam diferentes tamanhos e/ou distribuição de poros, já que a porosidade aparente das mesmas ficou em torno de 87%.

Figura 33: Queda de pressão nas cinco amostras de suportes/espumas vitrocerâmicas, com 0,2 % de agente espumante, queimadas a 750 °C/30 min.

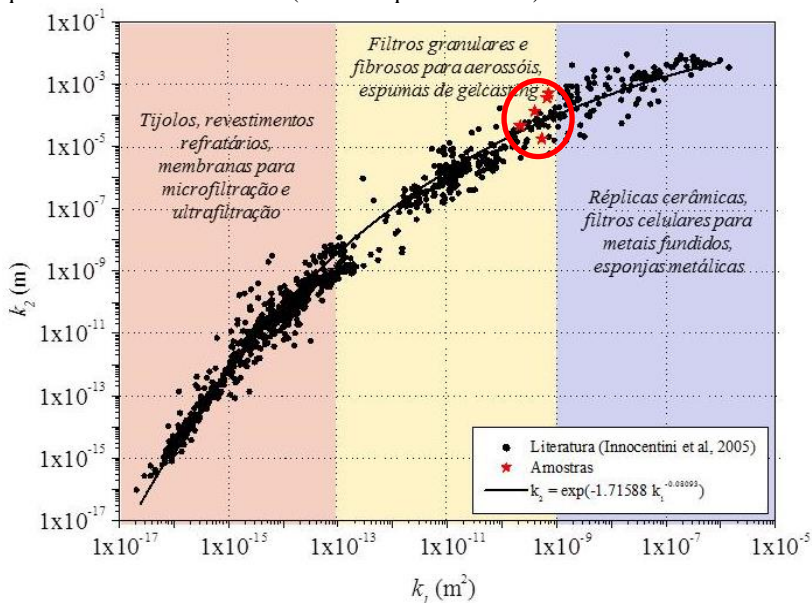




Usando o Origin-Pro 8-C, o valor encontrado para o valor do diâmetro médio dos poros, para as amostras com 0,2% de agente espumante ficou em torno de 42  $\mu\text{m}$ , com variação de  $\pm 30 \mu\text{m}$ . Esta faixa de porosidade considerável pode estar relacionada a essa variação na queda de pressão do ar no ensaio de permeabilidade.

Calculando as constantes de permeabilidade Darciana ( $k_1$ ) e não-Darciana ( $k_2$ ) das espumas produzidas e situando esses resultados em um gráfico que o classifica de acordo com essas constantes, pode-se avaliar se o substrato selecionado cumpre com os requisitos para a aplicação desejada. Assim, valores experimentais de permeabilidade de diversos materiais porosos (INNOCENTINI; SEPULVEDA; ORTEGA, 2005 em SCHEFFLER; COLOMBO, 2005), incluindo os valores médios experimentais das constantes de permeabilidade das espumas vitrocerâmicas analisadas (em destaque no círculo vermelho) é apresentado na Fig. 34.

Figura 34: Constante de permeabilidade Darciana ( $k_1$ ) e não-Darciana ( $k_2$ ) da literatura e das espumas vitrocerâmicas, com 0,2% de agente espumante, queimadas a 750 °C/30 min (em destaque no círculo).



Fonte: Adaptado de INNOCENTINI; SEPULVEDA; ORTEGA, 2005 em SCHEFFLER; COLOMBO, 2005.

Pode-se verificar, de acordo com a literatura, que as espumas vitrocerâmicas em estudo encontram-se na região do gráfico denominada pelos autores como região de filtros granulares e espumas de *gelcasting*, com valores de  $k_1$  variando de 2,16 a  $7,07 \times 10^{-10} \text{ m}^2$  e  $k_2$  de  $1,79 \times 10^{-5}$  a  $3,69 \times 10^{-4} \text{ m}$ . Estes valores confirmam que, embora não se tenha uma boa reprodutibilidade da estrutura, todos os valores encontrados de permeabilidade (Darciana e não-Darciana) concordam com a faixa de valores da região citada, conforme a Fig. 34.

#### 4.6 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES SUPORTADOS

Espumas vitrocerâmicas com 0,2% de agente espumante foram impregnadas com nitrato de níquel e nitrato de cobalto hexahidratados, calcinadas e reduzidas para serem avaliadas como suportes catalíticos frente à reação de decomposição do etanol.

##### 4.6.1 ICP-MS e área superficial específica

O teor metálico real do metal impregnado e a área superficial específica das espumas vitrocerâmicas (suportes catalíticos) impregnadas com as fases ativas (Co e Ni), antes dos testes catalíticos, estão apresentados na Tab. 5.

Tabela 5: Teor metálico real do metal impregnado e área superficial específica ( $S_{\text{BET}}$ ) das espumas vitrocerâmicas, com 0,2% de agente espumante, impregnadas com Co e Ni, antes dos testes catalíticos.

% metal impregnado	% real do metal impregnado	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
Espumas sem impregnação	—	5,40
10Co	8,56	14,13
20Co	15,10	11,04
30Co	28,18	9,52
10Ni	6,84	8,30
20Ni	14,00	30,97
30Ni	26,64	14,13

Observa-se, na Tab. 5, que para os valores reais dos metais Co e Ni impregnados, houve, respectivamente, uma diferença média de aproximadamente 2,7% e 4,2%, entre os conteúdos metálicos teóricos e os experimentais, indicando que o método de impregnação utilizado foi

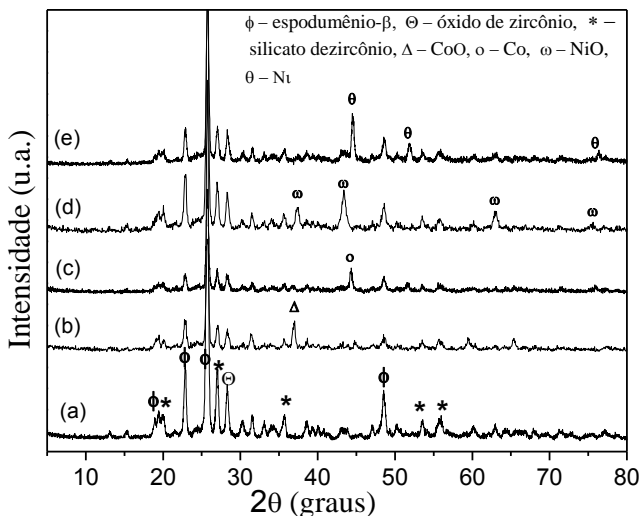
eficiente. Para os valores de área superficial específica das espumas vitrocerâmicas com as fases metálicas ativas, observa-se que estes valores foram superiores à área superficial da espuma sem impregnação. A presença de partículas nanométricas espalhadas aleatoriamente por toda a estrutura deve ter contribuído para este aumento. Observa-se também que, para as espumas impregnadas com Co, o aumento do teor metálico acarretou a diminuição da área superficial das mesmas. Este resultado indica que, o aumento do teor metálico pode ter promovido uma aglomeração das partículas metálicas na superfície das espumas e interior de seus poros, acarretando o entupimento dos mesmos e, conseqüentemente, a diminuição destes valores. Já para as espumas impregnadas com Ni, a área superficial específica atinge um máximo ( $30,97 \text{ m}^2/\text{g}$ ) para o teor de 20% deste metal, voltando a diminuir para adições maiores (neste caso, 30%).

#### 4.6.2. Difratomogramas de raios X

Os difratogramas de raios X das espumas vitrocerâmicas sem e com impregnação das fases ativas (10% de Co e 10% de Ni, em massa) são apresentados na Fig. 35.

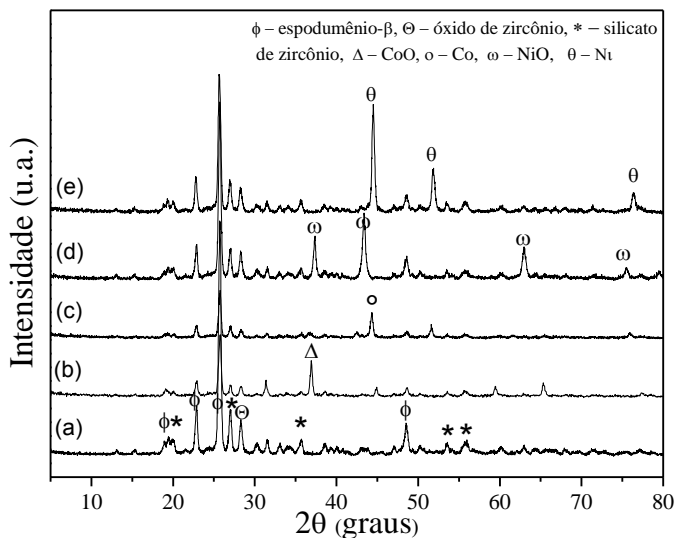
Na Fig.35-a, aparecem os picos referentes às principais fases cristalinas do LZSA: espodumênio- $\beta$  (JCPDS 35-0794), silicato de zircônio (JCPDS 72-0402) e óxido de zircônio (JCPDS 78-0047). Em 35-b, o pico em  $2\theta = 36,5^\circ$  é característico do CoO (ICSD 01-074-2392), após a etapa de calcinação. Em 35-c, aparece o pico em  $2\theta = 44^\circ$  (ICSD 01-089-4308), característico do cobalto metálico, após o processo de redução. Em 35-d, os picos em  $2\theta = 37^\circ, 43^\circ, 63^\circ$ , e  $75^\circ$  são característicos do NiO (ICSD-01-071-1179), após a etapa de calcinação. Em 35-e, aparecem os picos em  $2\theta = 44^\circ, 52^\circ, 76^\circ$  (ICSD-01-070-0989), característicos do níquel metálico, após o processo de redução.

Figura 35: Difratogramas de raios X: (a) da espuma vitrocerâmica queimada a 750 °C/30 min; (b) impregnada com sal de cobalto e calcinada a 700 °C/5 h; (c) após a redução a 700 °C/2 h, com 10% (em massa) de Co; (d) da espuma vitrocerâmica impregnada com sal de níquel e calcinada a 700 °C/5 h; e (e) após a redução a 700 °C/2 h, com 10% (em massa) de Ni.



Análises de DRX também foram realizadas para as espumas vitrocerâmicas impregnadas com 20% (em massa) de Co e 20% (em massa) de Ni (Fig. 36). Assim, observam-se, na Fig. 36, os mesmos picos que apareceram na Fig. 35, indicando que Co e Ni foram formados após o processo de redução.

Figura 36: Difratogramas de raios X: (a) da espuma vitrocerâmica queimada a 750 °C/30 min; (b) impregnada com sal de cobalto e calcinada a 700 °C/5 h; (c) após a redução a 700 °C/2 h, com 20% (em massa) de Co; (d) da espuma vitrocerâmica impregnada com sal de níquel e calcinada a 700 °C/5 h; e (e) após a redução a 700 °C/2 h, com 20% (em massa) de Ni.



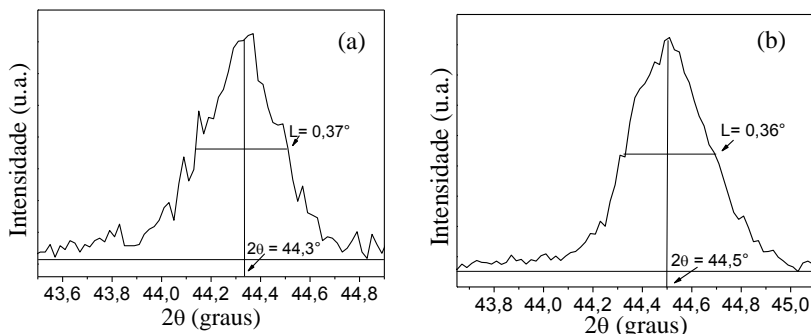
As análises de DRX permitiram também estimar o tamanho dos cristalitos (diâmetro médio das partículas de Co e Ni), a partir da medição da largura da meia altura do pico, utilizando a equação de Scherrer (MONSHI; FOROUGH; MONSHI, 2012), Eq. 20.

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{L \cdot \cos\theta} \quad (20)$$

Onde,  $D$  é o diâmetro médio das partículas,  $K$  é o fator de forma,  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios X incidentes (em nm),  $\theta$  é a ângulo de difração (em graus),  $L$  é a largura na metade da altura do pico de difração (em radianos).

Para o cálculo, utilizou-se a reflexão de maior intensidade dos picos das amostras com 20% de Co e 20% de Ni. A Fig. 37 (a,b) mostra a ampliação dos picos utilizados para o cálculo.

Figura 37: Ampliação dos picos das amostras com 20% de Co (a) e 20% de Ni (b), obtidos dos DRX, utilizados para o cálculo dos diâmetros médios dos cristalitos.

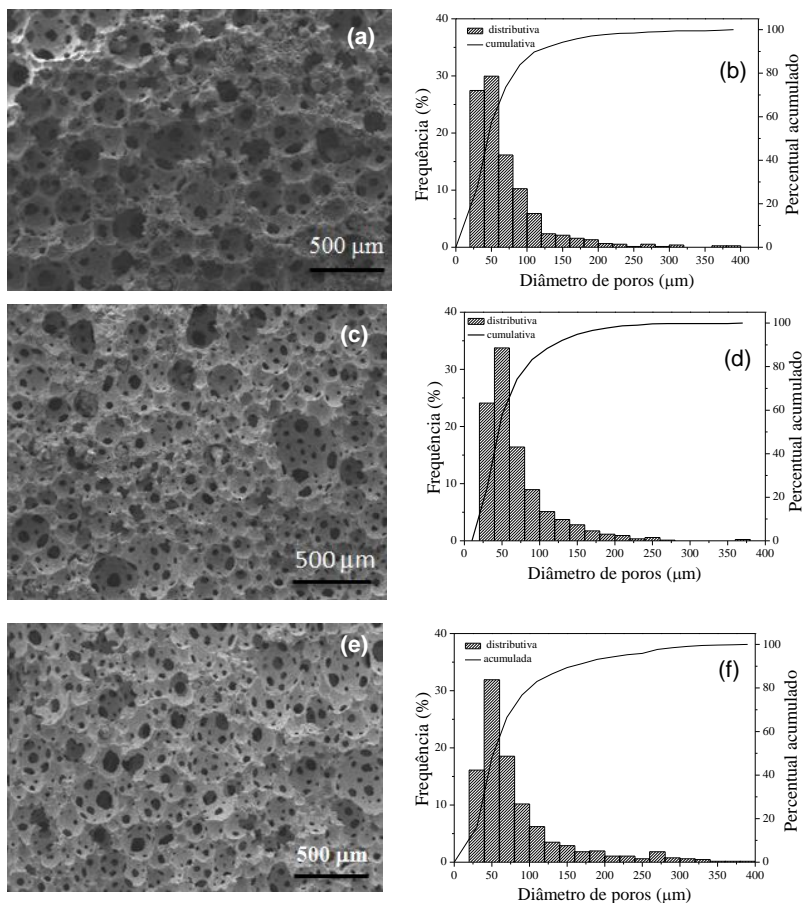


Utilizando a Eq. 20,  $K = 0,893$  e  $\lambda = 1,5418$  (MEZALIRA, 2011), o diâmetro médio calculado para os cristalitos do Co foi de 23,0 nm e para os de Ni este valor foi de 23,7 nm, o que significa que estão presentes, nos suportes catalíticos, partículas, em escala nanométrica, desses metais, com diâmetros praticamente iguais.

#### 4.6.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Fig. 38 mostra micrografias (MEV) e gráficos de distribuição de tamanho médio de poros do suporte catalítico preparado com 0,2% de agente espumante (Fig. 38-a,b), do catalisador suportado com 10% de Co (Fig. 38-c,d) e do catalisador suportado com 10% de Ni (Fig. 38-e,f). Nas micrografias (Fig. 38-a,c,e), observam-se estruturas com poros tendendo a uma geometria esférica e interconectados por janelas nas paredes das células. Com relação à distribuição dos diâmetros médios dos poros do suporte catalítico (Fig. 38-b) e dos catalisadores (Ni e Co) suportados (Fig. 38 d,f), observa-se que a variação foi de 20 a 400  $\mu\text{m}$  para o suporte catalítico, de 20 a 380  $\mu\text{m}$  com a presença do Co e de 20 a 340  $\mu\text{m}$  com a presença do Ni, indicando que houve uma pequena variação de tamanhos de poros com a presença dos catalisadores. Tais variações devem-se, provavelmente, ao processo de geração de poros.

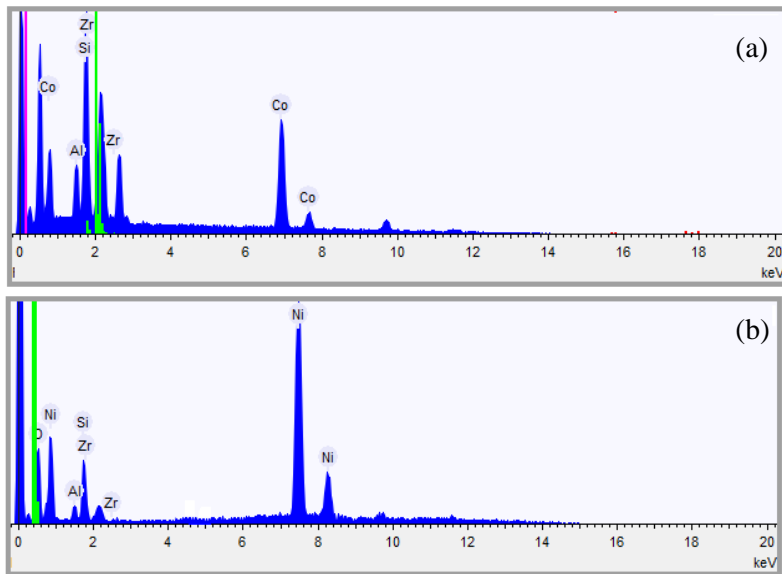
Figura 38: Micrografias (MEV) e distribuição de tamanho médio de poros: (a-b) suporte catalítico preparado com 0,2% de agente espumante e queimado a 750 °C/30 min, (c-d) catalisador suportado com 10% de Co, (e-f) catalisador suportado com 10% de Ni.



Com o objetivo de obter informações sobre a composição das estruturas (suportes com os catalisadores impregnados) fez-se as medidas de EDS (Fig. 39). Como todos os catalisadores suportados foram preparados pelo mesmo método (impregnação úmida), obteve-se espectros de EDS apenas dos suportes catalíticos com 10% de Co (Fig. 39-a) e 10% de Ni (Fig. 39-b). Esta técnica tem caráter qualitativo, devido a pontualidade da análise. A análise indicou apenas a presença de

O, Zr, Si, Al (do suporte catalítico) e Ni e/ou Co (fases ativas). O Li, devido a sua pequena massa, não é detectado pela técnica de EDS.

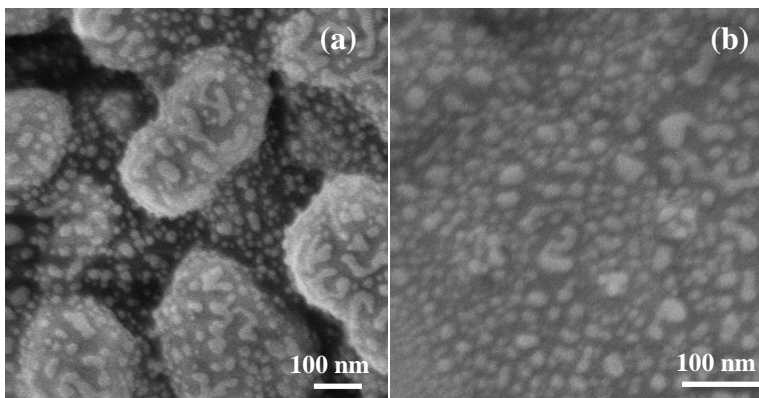
Figura 39: Espectros de EDS das espumas vitrocerâmicas impregnadas com (a) 10% de Co e (b) 10% de Ni.



Mapeamento também foi realizado por MEV-FEG (Fig. 40). A técnica foi utilizada para visualizar a distribuição das partículas metálicas sobre os suportes/espumas vitrocerâmicas impregnados com 20% de Co (Fig. 40-a) e 20% de Ni (Fig. 40-b). Nestas imagens, observa-se que as partículas metálicas encontram-se dispersas aleatoriamente sobre os suportes, com formatos tendendo a uma geometria esférica.



Figura 40: Micrografia (FEG-MEV) dos metais suportados nas espumas vitrocerâmicas: (a) 20% de Co e (b) 20% de Ni.



Com estas imagens também foi possível medir os tamanhos médios das partículas metálicas. A Tab. 6 mostra os tamanhos (diâmetros) médios das partículas medidas por análise de imagem (MEV-FEG) com auxílio do Software SizeMeter e comparados aos tamanhos calculados, conforme Fig. 37, utilizando a equação de Scherrer. Os valores encontrados foram muito similares.

Tabela 6: Tamanhos (diâmetros) médios de partículas metálicas obtidas por (MEV-FEG) e calculadas utilizando a equação de Scherrer.

(%) Metal impregnado	FEG (nm)	Equação de Scherrer (nm)
20Co	23,0	23,6
20Ni	23,7	21,4

#### 4.7 TESTES CATALÍTICOS

As espumas vitrocerâmicas (suportes catalíticos) do sistema LZSA, com 0,2% de agente espumante, queimadas a 750 °C/30 min, impregnadas com sais de níquel e cobalto, calcinadas a 700 °C/5 h e reduzidas a 700 °C/2 h, tiveram suas atividades catalíticas avaliadas frente à reação de decomposição do etanol, na temperatura de 550 °C, durante 120 min, usando como fases ativas os respectivos metais (Co e Ni). A fim de avaliar a influência da temperatura de reação, ensaios a 400 e 700 °C foram realizados, usando suportes catalíticos impregnados com 20% de Ni. Na temperatura de 400 °C verificou-se uma conversão

muito baixa do etanol (menor que 40%), motivo pelo qual esta temperatura não foi estudada. Um ensaio de 12 h foi realizado para avaliar a desativação do catalisador.

#### 4.7.1 Decomposição catalítica do etanol

A Tab. 7 mostra a conversão total de etanol e a massa de carbono depositado sobre o suporte catalítico com diferentes teores de catalisador metálico (Co e Ni), após 120 min de reação, a 550 e 700 °C.

Observa-se, na Tab. 7, que para a reação de decomposição do etanol utilizando apenas o suporte catalítico (espuma vitrocerâmica do sistema LZSA), sem a presença de metal, a conversão do etanol foi de 17%, com produção de massa de carbono muito pequena (0,06 g). Para os catalisadores suportados, verifica-se que o aumento do teor metálico no suporte catalítico gerou uma maior conversão do etanol. Este valor foi maior quando Ni foi usado como catalisador, chegando a 100% de conversão quando 30% deste estavam presentes no suporte. Isto indica que o Ni, em relação ao Co, é o principal responsável pelo favorecimento das reações de decomposição do etanol. Observa-se também, para uma mesma temperatura (550 °C), que as amostras impregnadas com Co foram as que produziram a maior quantidade de material carbonáceo.

Tabela 7: Conversão total de etanol e massa de carbono formado, nas reações de decomposição do etanol, após 120 min de reação, a 550 e 700 °C.

(%) Metal impregnado	T <sub>reação</sub> (°C)	Conversão do etanol (%)	C <sub>produzido</sub> (g/g <sub>catalisador</sub> )
Suporte catalítico	550	17,0	0,06
10Co	550	52,5	0,98
20Co	550	73,0	0,84
30Co	550	75,5	1,16
10Ni	550	89,5	0,58
20Ni	550	91,5	0,57
30Ni	550	100,0	0,80
20Ni	700	95,0	1,41

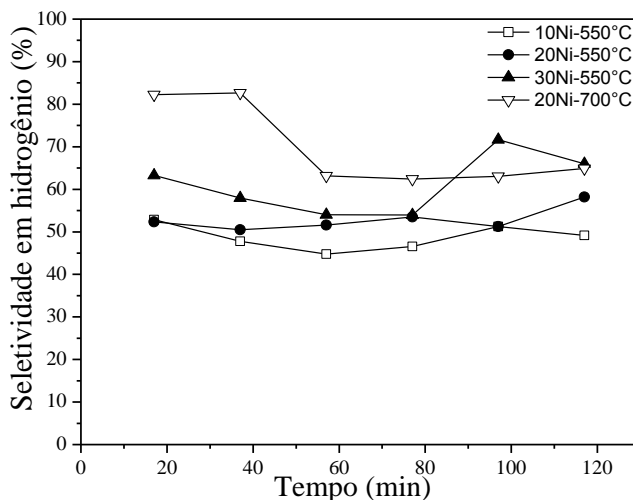
##### 4.7.1.1 Seletividade em H<sub>2</sub>

A Fig. 41 mostra a seletividade em hidrogênio na reação de decomposição do etanol, a 550 °C, usando diferentes porcentagens de Ni

(10, 20 e 30%, em massa) suportados nas espumas vitrocerâmicas, com 0,2% de agente espumante. Um estudo do efeito da temperatura de reação, usando 20% de Ni, a 550 °C e a 700 °C também foi avaliado. Observa-se que, os catalisadores de Ni suportados nas espumas vitrocerâmicas do sistema LZSA se mostraram ativos para formação de hidrogênio. Quanto maior o teor metálico, maior a produção deste gás.

No estudo do efeito da temperatura de reação, a 550 e 700 °C, usando o suporte impregnado com 20% (em massa) de Ni observa-se, na Fig. 41, que a seletividade em hidrogênio foi maior para a reação a 700 °C, durante todo o tempo de análise (120 min), indicando que a reação de decomposição do etanol é favorecida com o aumento da temperatura de reação.

Figura 41: Figura 41: Seletividade em hidrogênio, nas reações de decomposição do etanol, a 550 °C e 700 °C, usando espumas vitrocerâmicas (suportes catalíticos) com 0,2% de agente espumante, impregnadas com diferentes porcentagens de Ni (10, 20 e 30%, em massa), em função do tempo.



Teste catalítico também foi realizado com o suporte catalítico/espuma vitrocerâmica sem a presença de metal, a 550 °C, para verificar se apresentaria alguma atividade catalítica frente à reação de decomposição de etanol. O teste resultou na seletividade em hidrogênio em torno de 2%, durante todo o tempo de ensaio. Este resultado está de acordo com os dados da Tab. 7, onde, nesta temperatura, constata-se que

houve uma baixa conversão do etanol e pequena produção de material carbonáceo.

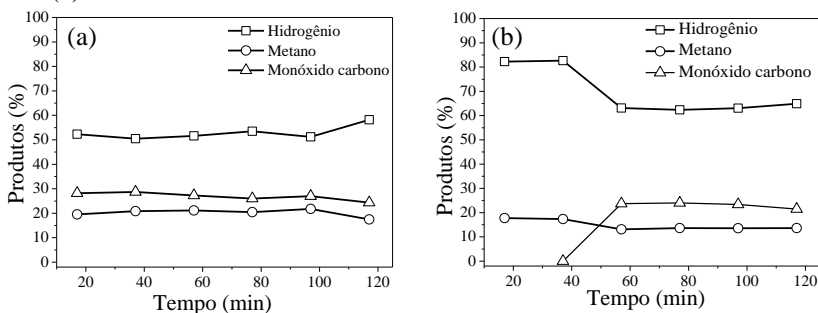
Visando avaliar a estabilidade catalítica, um ensaio de 12 h de reação foi realizado, usando o suporte com 20% de Ni, na temperatura de 550 °C. A conversão total do etanol, após 12 h de reação ficou em torno de 90% e a seletividade em hidrogênio ficou sempre acima de 50%. Este resultado indica que o material em estudo apresenta, para o tempo de ensaio estudado, uma boa estabilidade, sem perda significativa da atividade catalítica.

A reação de decomposição do etanol, a 550 °C por 120 min, também foi analisada usando diferentes porcentagens de Co (10, 20 e 30%, em massa) suportado nas espumas vitrocerâmicas, com 0,2% de agente espumante. Entretanto, esta análise foi acompanhada durante 60 min, devido a menor conversão do etanol, em relação a reação usando o Ni como fase ativa, conforme Tab. 5. Para o suporte impregnado com 10% de Co, a produção de hidrogênio foi de 11%; para 20% de Co, foi de 16% e para 30% de Co, foi de 18 %, indicando que o Co, em relação ao Ni, é um catalisador de menor atividade na reação de decomposição do etanol. Ensaio, a 500 °C, usando como suporte catalítico SiO<sub>2</sub> impregnado com 10% de Co foi realizado por Mezalira (2011), na reação de decomposição do etanol, produzindo, no início da reação, 30% de hidrogênio, mas essa porcentagem caiu para 10% após 60 min de reação.

#### 4.7.1.2 Suporte catalítico impregnado com 20% (em massa) de Ni - Estudo da decomposição catalítica do etanol

Com o suporte/espuma vitrocerâmica com 20% de Ni foram determinados os produtos reacionais obtidos durante o percurso das reações de decomposição do etanol, realizadas a 550 °C (Fig. 42-a) e a 700 °C (Fig. 42-b), durante 120 min.

Figura 42: Produtos de decomposição do etanol, com o suporte catalítico impregnado com 20% de Ni, em função do tempo, nas temperaturas de: (a) 550 °C e (b) 700 °C.



A reação realizada a 550 °C, Fig.42-a, gerou como produtos o hidrogênio (~52%), monóxido de carbono (~27%) e metano (~20%), que foram praticamente constantes nos 100 min iniciais da reação, vindo a ter um leve aumento de hidrogênio e diminuição do monóxido de carbono e metano, nos 20 min finais da reação. Para a reação a 700 °C, Fig. 42-b, a produção de hidrogênio inicial foi de aproximadamente 82% e depois se manteve em torno de 63%. A produção de metano inicial foi de aproximadamente 17% e depois se manteve em torno de 13%. O monóxido de carbono só começou a ser produzido após 40 min de reação e se manteve em torno de 22%. Nestas reações também foi identificado, no condensado, a presença de acetaldeído com concentração não quantificada e a formação de água, com 4,0% a 550 °C e 4,5% a 700 °C, nos 120 min de reação.

Portanto, reações usando catalisador suportado com 20% de Ni, nas temperaturas estudadas (550 e 700 °C), formaram como principais produtos gasosos o hidrogênio, metano e monóxido de carbono, sendo que a maior seletividade em hidrogênio foi para a reação à temperatura de 700 °C. Além dos produtos gasosos, houve a produção de material carbonáceo (Tab. 7).

Assim, de acordo com os resultados, as principais reações envolvidas na reação de decomposição do etanol, usando catalisador suportado com 20% de Ni, são representadas pelas Eq. 21 e 22 (MEZALIRA, 2011).



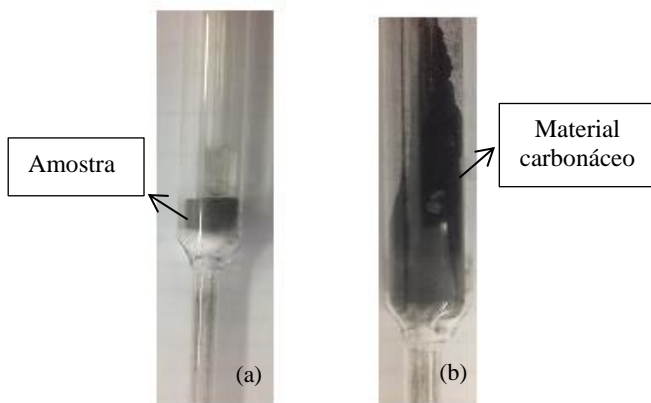
Reações paralelas ocorreram durante o processo de decomposição catalítica do etanol, devido à constatação da presença de pequenas quantidades de água e acetaldeído (Eq. 23 e 24). O acetaldeído formado pode, ainda, sofrer decomposição (Eq. 25) produzindo  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}$  (MEZALIRA, 2011).



#### 4.8 CARACTERIZAÇÃO DO CARBONO PRODUZIDO

A Fig. 43-a apresenta a amostra (espuma vitrocerâmicas/suporte impregnada com o metal) inserida no reator antes da reação de decomposição do etanol e a Fig. 43-b mostra o resultado do processo catalítico, após 120 min de reação, com a presença de material carbonáceo produzido.

Figura 43: Fotografia mostrando (a) o reator com a amostra antes da reação, (b) após o processo catalítico.



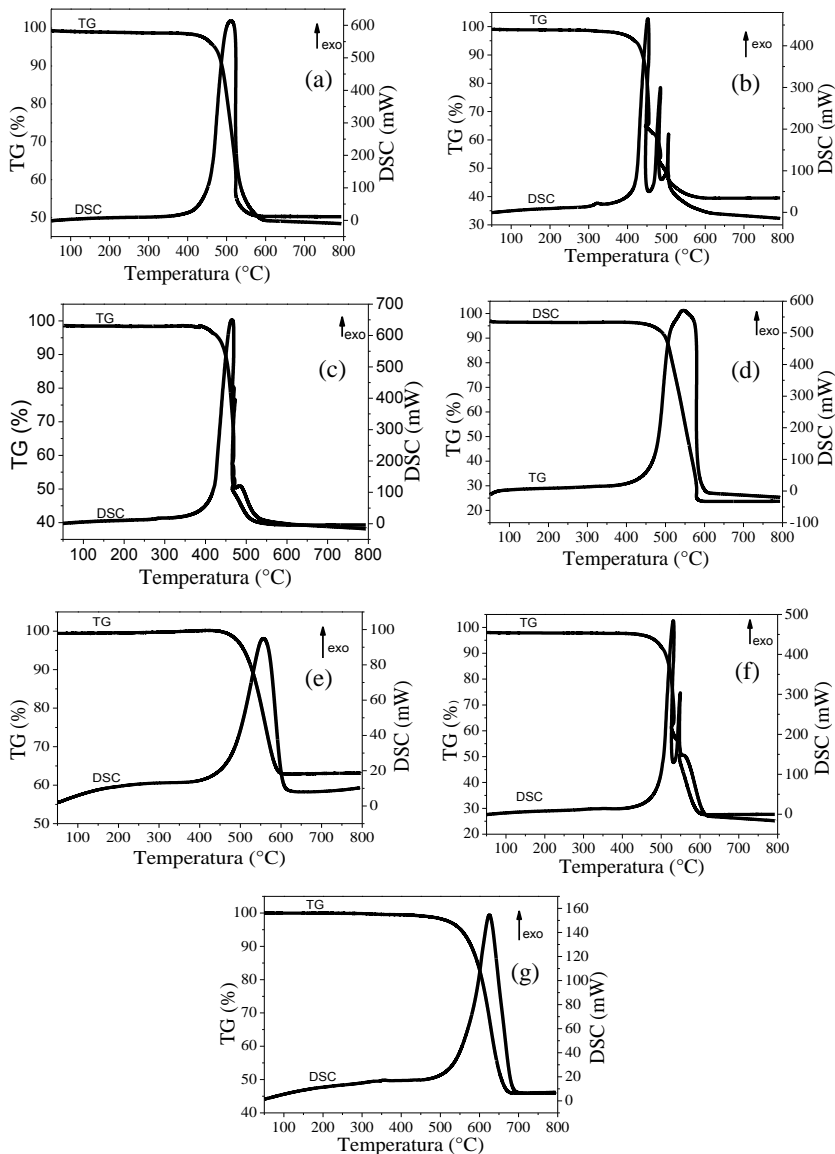
A fim de determinar as características do material carbonáceo formado, foram realizadas algumas análises, tais como: análises termogravimétricas, espectroscopia Raman e microscopia eletrônica de transmissão.

### 4.8.1 Análise termogravimétrica

As análises termogravimétricas foram realizadas em atmosfera oxidante, com aquecimento da amostra até 800 °C, permitindo estudar a estabilidade do carbono formado após 120 min de reação. A Fig. 44 mostra as curvas de TG/DSC do material carbonáceo produzido nas reações de decomposição do etanol realizadas a 550 °C (Fig. 44 a-f) e a 700 °C (Fig. 44-g), usando Co (Fig. 44 a-c) e Ni (Fig. 44 d-g) como fases ativas.

Observa-se, na Fig. 44, para a reação a 550 °C, que a perda de massa foi em torno de 50%, 60,5% e 61% quando a reação foi realizada, respectivamente, usando 10%, 20%, e 30% de Co (% em massa) como fase ativa. Quando a reação foi realizada utilizando o Ni como fase ativa, a perda de massa para as quantidades de 10%, 20% e 30% (% em massa) de metal foram de 77%, 37% e 72,5%, respectivamente. Para a reação realizada a 700 °C, com a amostra contendo 20% de Ni como fase ativa, a perda de massa foi de 54%. A menor decomposição ocorrida com as amostras das reações realizadas a 550 e 700 °C, com 20% de Ni (Fig. 44-e e Fig. 44-g), deve-se, provavelmente, a maior quantidade de suporte catalítico presente na amostra, que por ser um óxido, esse não se decompõe nas temperaturas utilizadas durante a análise. A ausência de um pico em torno de 320 °C confirma a não formação de carbono amorfo, facilmente oxidado a essa temperatura, durante as reações estudadas (LI *et al.*, 2008). Nas Fig. 44 (b,c,f) aparecem mais de um pico de perda de massa, assinalando que os materiais carbonáceos formados apresentam diferentes estabilidades térmicas. Este fenômeno também foi observado nas análises de TG de materiais carbonáceos provenientes de reações de decomposição do etanol, usando como suporte a sílica comercial impregnada com diferentes concentrações de Ni (MEZALIRA, 2011). Observa-se também, na Fig. 44, que as reações realizadas a 550 °C, usando Co como fase ativa, foram as que apresentaram menores temperaturas de decomposição (< 510 °C), ou seja, são materiais mais facilmente oxidáveis. Para as reações realizadas na mesma temperatura, usando o Ni como fase ativa, as temperaturas de decomposição foram acima de 530 °C. Para a reação realizada a 700 °C, com 20% de Ni (Fig. 44-g), o pico de perda de massa foi em 627 °C, indicando a formação de carbono de maior estabilidade térmica.

Figura 44: Curvas de TG/DSC do material carbonáceo produzido após 120 min da reação de decomposição do etanol, a 550 °C: (a) 10% de Co, (b) 20% de Co, (c) 30% de Co, (d) 10% de Ni, (e) 20% de Ni, (f) 30% de Ni e a 700 °C: (g) 20% de Ni (% em massa), após 120 min de reação.



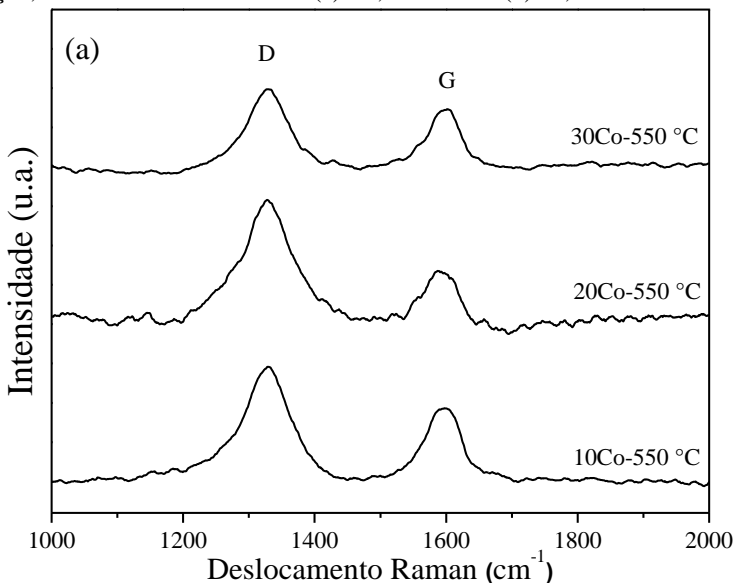


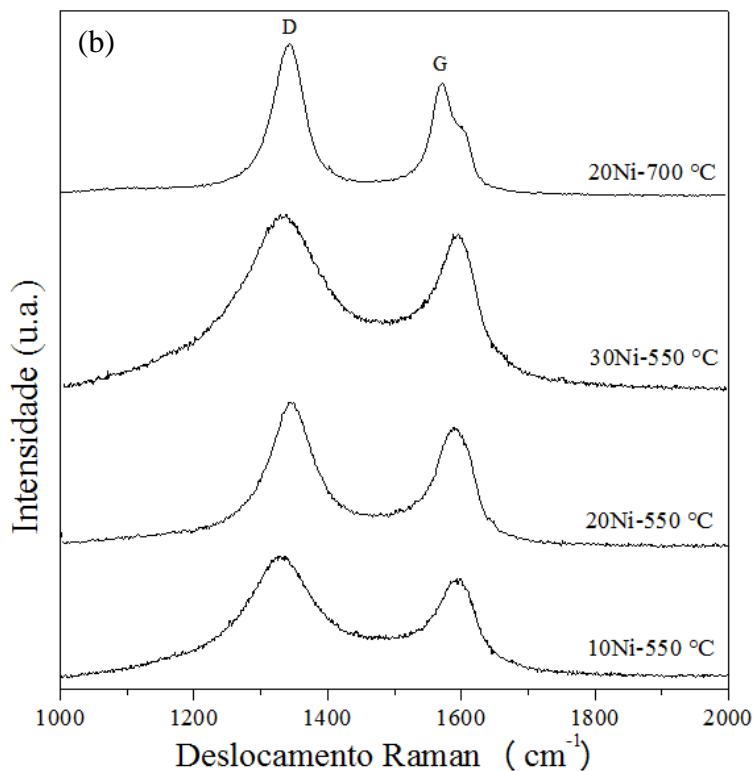
## 4.8.2 Espectroscopia Raman

A análise de espectrometria Raman foi realizada para obter o grau de desordem da rede cristalina do material carbonáceo formado após 120 min de reação. A Fig. 45 mostra os espectros Raman de amostras de carbono obtidas nas reações de decomposição do etanol usando: (a) Co como fase ativa e (b) Ni como fase ativa.

Os espectros Raman obtidos (Fig. 45 a,b) apresentaram características semelhantes. Dois picos mais intensos são observados por volta de  $1340\text{ cm}^{-1}$  e  $1590\text{ cm}^{-1}$ , os quais são atribuídos às bandas D e G, respectivamente. Segundo Belin e Epron (2005), a banda D ( $\sim 1340\text{ cm}^{-1}$ ) fornece indícios do grau de defeitos na estrutura dos nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs - do inglês *Multi-Walled Carbon Nanotubes*), enquanto que a banda G (pico entre  $1500$  e  $1600\text{ cm}^{-1}$ ) fornece dados sobre a natureza gráfitica da amostra (cristalinidade e arranjo dos átomos), indicando estruturas de carbono ordenado e/ou gráfitico. A razão das intensidades das bandas D e G ( $I_D/I_G$ ) permite obter informações sobre o grau de grafitação do material. Quanto menor for essa razão maior o grau de grafitação do material, indicando formação de nanotubos de melhor qualidade (TUINSTRÁ; KOENIG, 1970; REICH; THOMSEN, 2004).

Figura 45: Espectros Raman de amostras de carbono obtidas após 120 min de reação, usando como fases ativas: (a) Co, a  $550\text{ }^\circ\text{C}$  e (b) Ni, a  $550$  e  $700\text{ }^\circ\text{C}$ .





Observa-se, na Fig. 45 (a,b), que a banda D apresenta intensidade superior à banda G, independente do teor da fase metálica e/ou temperatura de reação utilizada na decomposição do etanol, revelando alto grau de desordem estrutural. A Tab. 8 mostra a razão das intensidades das bandas D e G dos espectros Raman das amostras de carbono obtidas após 120 min de reação, usando como fases ativas o Co e o Ni.

Tabela 8: Razão das intensidades das bandas D e G dos espectros Raman das amostras de carbono obtidas após 120 min de reação, usando como fases ativas Co e Ni.

(%) Metal impregnado	10Co	20Co	30Co	10Ni	20Ni	30Ni	20Ni
Temperatura da reação (°C)	550	550	550	550	550	550	700
$I_D/I_G$	1,50	2,00	1,33	1,19	1,26	1,10	1,36

Para as amostras de carbono das reações realizadas na mesma temperatura, usando Co como fase ativa, verifica-se (Tab. 8) uma razão  $I_D/I_G$  maior do que para as amostras das reações usando Ni como fase ativa, o que sugere a obtenção de nanotubos de carbono e/ou nanofibras de carbono de qualidade inferior, ou seja, com mais defeitos. Quando se compara as razões obtidas nas reações usando o mesmo teor metálico, na presença do mesmo catalisador (20% de Ni), porém em diferentes temperaturas (550 e 700 °C), observa-se que este valor foi maior para a reação de maior temperatura (700 °C), indicando que, com o aumento da temperatura, aumenta a quantidade de defeitos e/ou impurezas sobre o material produzido. O ombro observado no espectro Raman da Fig. 46 (b-20Ni-700), em torno de  $1610\text{ cm}^{-1}$ , é característico de grafite desordenado (LOBO *et al.*, 2005; MEZALIRA, *et al.*, 2011), porém esse pico não influencia no resultado da razão  $I_D/I_G$ .

#### 4.8.3 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As Fig. 46 e 47 mostram imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) dos materiais carbonáceos produzidos nas reações a 550 °C, usando Co (Fig. 46-a,c,e), e Ni (Fig. 46-b,d,f) como fases ativas e a 700 °C, usando Ni como fase ativa (Fig. 47). As imagens mostram a formação de materiais nanoestruturados. Uma avaliação mais detalhada (Fig. 46) do tipo de nanoestrutura formada (nanofibras ou nanotubos de carbono) não foi possível devido a pouca aproximação das amostras analisadas. Estas imagens (Fig. 46) foram realizadas sobre uma tensão de 100 kV, enquanto que as imagens da Fig. 47 foram realizadas com uma fonte de mais alta tensão (200 kV).

Nas imagens de MET (Fig. 46 e 47), as partes mais escuras indicam a presença dos materiais ativos (Ni e Co), onde houve o crescimento das nanoestruturas. O metal pode ter sido arrastado durante

a reação, na formação dos nanotubos e/ou nanofibras, ou mesmo ter sido encapsulado pelos mesmos.

Figura 46: Imagens de MET do material carbonáceo formado após 120 min de reação, a 550 °C, usando como material ativo: (a) 10% de Co, (b) 10% de Ni, (c) 20% de Co, (d) 20% de Ni, (e) 30% de Co e (f) 30% de Ni, (% em massa).

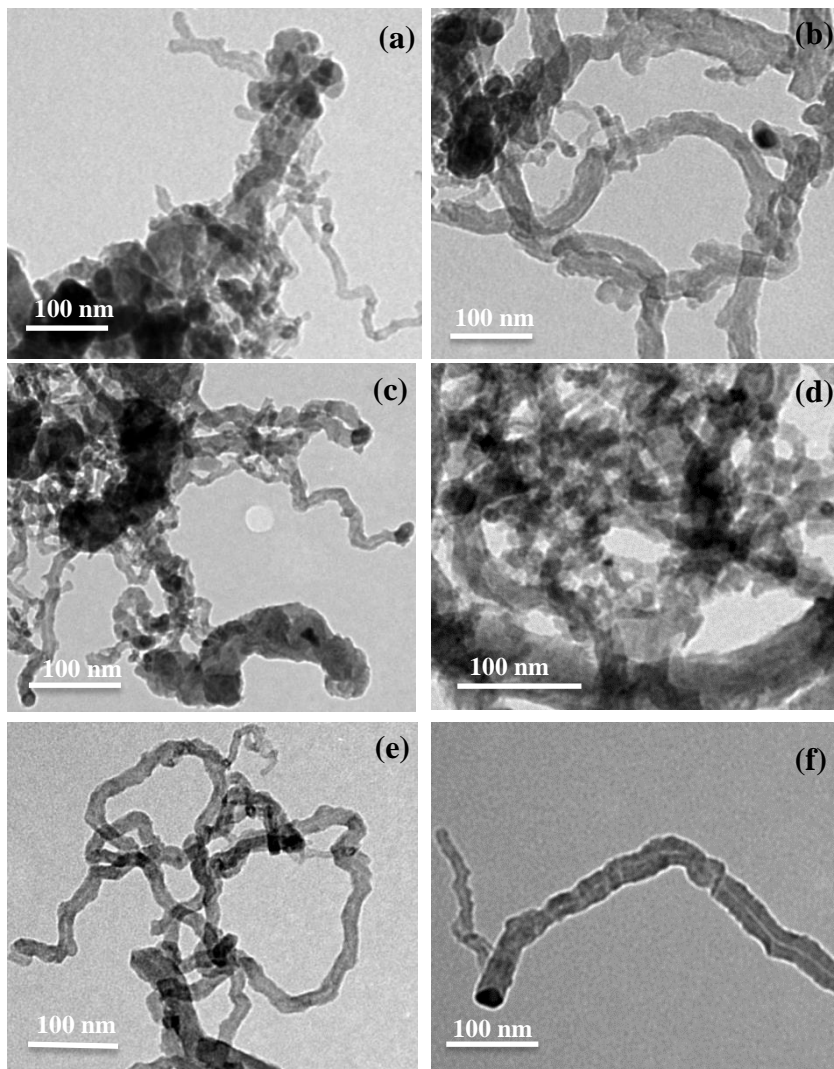
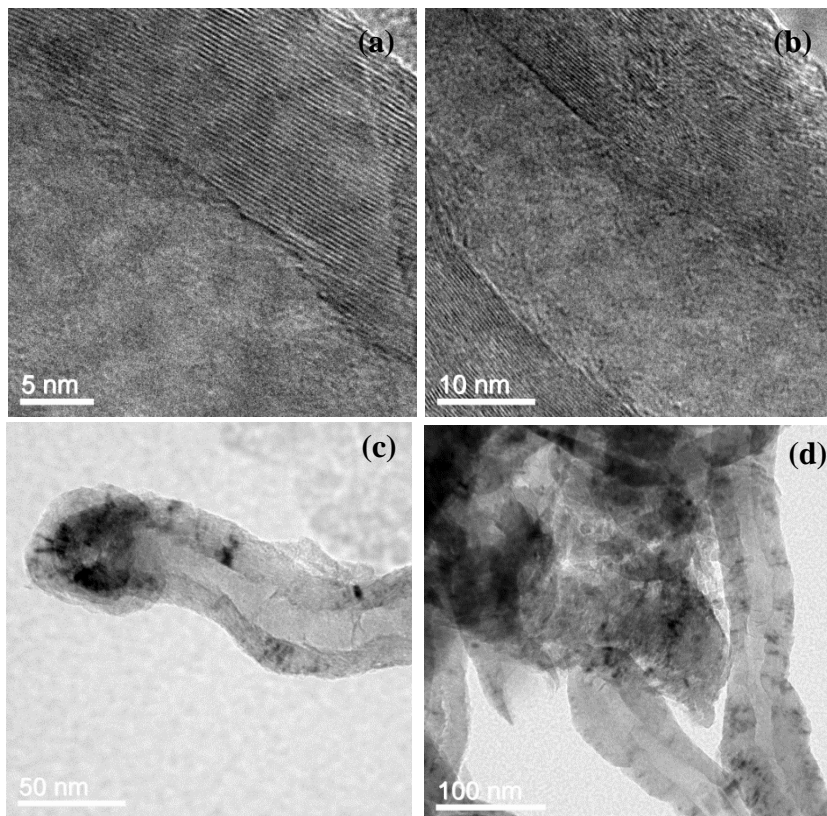


Figura 47: Imagens de MET do material carbonáceo formado após 120 min de reação, a 700 °C, usando como material ativo 20% de Ni (% em massa).



As imagens de MET apresentadas na Fig. 46 mostram que, após 120 min dos testes catalíticos a 550°C, usando Co e/ou Ni como fases ativas, formaram-se nanoestruturas com filamentos bastante heterogêneos. Na Fig. 47-a (primeira imagem), para o teste conduzido a 700 °C, usando Ni como fase ativa, é possível identificar a formação de nanotubos de carbono devido à maneira como as folhas de grafeno estão arrançadas. Na última imagem (Fig. 47-d) observa-se a presença de filamentos ocios, indicando a formação, principalmente, de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWNTs), com grande quantidade de defeitos. Os materiais obtidos possuem diâmetro externo entre 38 e 70 nm e diâmetro interno entre 9 e 21 nm. Os elevados valores da razão  $I_D/I_G$  obtidos pelos espectros Raman (Tab. 8) confirmam o alto grau de

defeitos ou baixa qualidade desses materiais. Esses resultados também explicam as baixas temperaturas de decomposição dos materiais carbonáceos observados pelas análises de TG/DSC para todas as reações realizadas a 550 °C. Além disso, a formação de material carbonáceo de maior estabilidade térmica foi observada para a reação realizada a 700 °C. Nanofibras e nanotubos de carbono foram evidenciadas por Mezalira *et al.* (2011) nas reações de decomposição do etanol a 500 °C e 700 °C, respectivamente, usando Ni como fase ativa.

## 5. CONCLUSÕES

Da produção de espumas vitrocerâmicas do sistema LZSA:

- a) 1,0% em massa de agente espumante (em relação à massa de sólidos) foi considerada a concentração limite para produzir espumas vitrocerâmicas do sistema LZSA, pelo processo *gelcasting* de espumas, com 35%-vol. de pó vítreo e 30%-vol. de monômeros (MAM-MBAM-HMAM na proporção molar 3:3:1).
- b) Espumas com 0,2 a 1,0% (em massa) de agente espumante, queimadas a 750 °C/30 min, apresentaram porosidade de 83 a 93%, com poros tendendo a uma geometria esférica e interconectados por janelas nas paredes das células. A resistência mecânica variou de 0,3 a 1,7 MPa e área superficial específica entre 5,4 a 11,7 m<sup>2</sup>/g.
- c) Espumas com 0,2% de agente espumante apresentaram diâmetros de poros de 20 - 400 µm e valores de permeabilidade que situam-se na região denominada região de filtros granulares e espumas de *gelcasting*.

Do processo catalítico:

- a) Os catalisadores estudados (Co e Ni), suportados nas espumas vitrocerâmicas do sistema LZSA se mostraram ativos para formação de hidrogênio, na reação de decomposição do etanol. Quanto maior o teor metálico, maior a produção deste gás.
- b) O aumento do teor metálico (Co e/ou Ni) impregnado no suporte catalítico gerou uma maior conversão de etanol. Este valor foi maior quando Ni foi usado como catalisador.
- c) O Ni, em relação ao Co, foi o principal responsável pelo favorecimento das reações de decomposição do etanol, formando como principais produtos gasosos: H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e CO.
- d) Quanto maior a temperatura de reação, maior a estabilidade térmica do material carbonáceo produzido e maior a seletividade em hidrogênio.
- e) Produção de materiais nanoestruturados em todas as reações, com alto grau de desordem estrutural e formação MWNTs nos testes a 700 °C com 20% de Ni como fase ativa.

- f) As condições experimentais ótimas obtidas, neste trabalho, com 100% de conversão de etanol foram obtidas a 550 °C, usando 30% de Ni como fase ativa.



## 6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nos dados obtidos neste trabalho, pode-se abrir um leque de futuras pesquisas, dentre elas pode-se citar:

- Estudar a influência da temperatura e tempo de queima das espumas vitrocerâmicas em relação à porosidade e resistência mecânica;
- Testar as espumas vitrocerâmicas, com diferentes porosidades, como filtros para exaustão de gases quentes.
- Estudar a influência das diferentes microestruturas das espumas vitrocerâmicas produzidas na determinação do sistema gelificante, no processo de catálise;
- Testar outros metais como fases ativas (Ex.: Fe);
- Investigar outros métodos de preparo de catalisadores;
- Investigar a influência da temperatura e tempo de queima das espumas vitrocerâmicas frente ao processo de catálise;
- Testar o suporte catalítico/espuma vitrocerâmica na reação de reforma a vapor do etanol, usando Co e Ni como fases ativas e o óxido de cério como promotor.
- Estudar a produção de nanotubos e nanofibras de carbono.



## REFERÊNCIAS

- ABBAS, H.F.; WAN Daud, W.M.A. Hydrogen production by methane decomposition: A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, p. 1160-1190, 2010.
- ADHIKARI, S.; FERNANDO, S.; HARYANTO, A. Production of hydrogen by steam reforming of glycerin over alumina-supported metal catalysts. **Catalysis Today**, v. 129, n. 3-4, p. 355-364, 2007.
- BELIN, T.; EPRON, F. Characterization methods of carbon nanotubes: a review. **Materials Science and Engineering: B**, v.119, n.2, p.105-18, 2005.
- BERTAN, F.M.; MONTEDO, O.R.K.; PICCOLI, R.; REITZ, G.M.; OLIVEIRA, A.P.N. de. Materiais vitrocerâmicos do sistema LZSA reforçados com partículas de  $ZrSiO_4$  extrudados: obtenção e caracterização. **Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência de Materiais**, 2006.
- BERTAN, F.M.; MONTEDO, O.R.K.; RAMBO, C.R.; HOTZA, D.; OLIVEIRA, A.P.N. Extruded  $ZrSiO_4$  particulate-reinforced LZSA glass-ceramics matrix composite. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 209, n. 3, p. 1134-1142, 2009.
- BUJTAR, P.; SANDOR, G.; AVERY, C.; SIMONOVICS, J.; LUKATS, O. A standardized method with CBCT/DVT for porous implant follow-up. A two phase human study with hydroxyapatite (HA) and aluminium-oxide ceramic porous implants. **British Journal of Oral and Maxillofacial Surgery**. v. 50, n. 1, p. 60, 2012.
- CARREÑO, N.L.V.; VALENTINI, A.; MACIEL, A.P.; WEBER, I.T.; LEITE, E.R.; PROBST, L.F.D.; LONGO, E. Nanopartículas catalisadoras suportadas por materiais cerâmicos, **Cerâmica**, v. 48, n. 307, p. 163-171, 2002.
- CENTENO, M. A.; PAULIS, M.; MONTES, M.; ODRIOZOLA, J.A. Catalytic combustion of volatile organic compounds on  $Au/CeO_2/Al_2O_3$  and  $Au/Al_2O_3$  catalysts. **Applied Catalysis A-General**, v. 234, n. 1-2, p. 65-78, 2002.

CHEN, H.; YU, H.; YANG, G.; PENG, F.; WANG, H.; YANG, J. Auto-thermal ethanol micro-reformer with a structural Ir/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> catalyst for hydrogen production. **Chemical Engineering Journal**, v.167, p. 322–327, 2011.

CHEN, R.; XIE, Y.; ZHOU, Y.; WANG, J.; WANG, H. Production of hydrogen-rich gas and multi-walled carbon nanotubes from ethanol decomposition over molybdenum modified Ni/MgO catalysts. **Journal of Energy Chemistry**, v. 23, p. 244-250, 2014.

CHINAJINTI. Alumina ceramic foam filter. Disponível em: <<http://www.ceramic-honeycombs.com>>. Acesso em 11 de fevereiro de 2015.

CHINAJINTI. Ceramic Honeycombs for RTO. Disponível em: <<http://www.ceramic-honeycombs.com>>. Acesso em 11 de fevereiro de 2015.

CIOLA, R. **Fundamentos de catálise**. 1 ed. São Paulo, Editora Moderna, 1981.

COLOMBO, P. Conventional and novel processing methods for cellular ceramics. **Philosophical Transactions of The Royal Society A**, v. 364, p. 109–124, 2006.

DAMYANOVA, S.; BUENO, J.M.C. Effect of CeO<sub>2</sub> loading on the surface and catalytic behaviors of CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported Pt catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 253, n. 1, p. 135-150, 2003.

DEMIREL, Y. **Energy: Production, Conversion, Storage, Conservation, and Coupling**. Ed. Springer, 2012, 526p.

DE OLIVEIRA, N.A. **Síntese e caracterização de catalisadores de níquel suportados em sílica mesoporosa altamente ordenada para hidrogenação de óleos vegetais**. 2008. Dissertação (Instituto de Química), Universidade de São Paulo, 2008.

DIAO, J.; WANG, H.; LI, W.; WANG, G.; REN, Z.; BAI, J. Effect of C-supported Co catalyst on the ethanol decomposition to produce hydrogen and multi-walled carbon nanotubes. **Physica E: Low-**

**dimensional Systems and Nanostructures**, v. 42, n. 9, p. 2280-2284, 2010.

DIAS, A.; SUBODH, G.; SEBASTIAN, M.T.; MOREIRA, R.L. Vibrational spectroscopic study of  $\text{Sr}_2\text{ZnTeO}_6$  double perovskites. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 41, p. 702-706, 2010.

DIAS, F.R.F.; FERREIRA, V.F.; CUNHA, A.C. Uma Visão Geral dos Diferentes Tipos de Catálise em Síntese Orgânica. **Revista Virtual de Química.**, v. 4, n. 6, p. 840-871, 2012.

DONADEL, K. **Processamento e caracterização de filtros cerâmicos obtidos a partir de fibras naturais de sílica amorfa**. 2010. Tese (Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

FAJARDO, H.V. **Desenvolvimento de materiais com propriedades catalíticas para geração de hidrogênio a partir do processo de reforma a vapor do etanol**. 2008. Tese (Departamento de Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

FAJARDO, H.V.; LONGO, E.; MEZALIRA, D.Z.; NUERNBERG, G.B.; ALMERINDO, G.I.; COLLASIO, A.; PROBST, L.F.D.; GARCIA, T.S.; CARRENÕ, N.L.V. Influence of support on catalytic behavior of nickel catalysts in the steam reforming of ethanol for hydrogen production. **Environmental Chemistry Letters**, v.8, p.79–85, 2010.

FERREIRA, H.S.; RANGEL, M.C. Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise. **Química Nova**, v. 32, n. 7, p. 1860-1870, 2009.

FIGUEIREDO, J.L.; RIBEIRO, F.R. **Catálise heterogênea**. 2 ed., Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2007.

FIGUEREDO, R.C.R.; RIBEIRO, F.A.L.; SABADINI, E. Ciência de espumas - Aplicação na extinção de incêndios . **Química Nova**, v. 22, n. 1, 1999.

FOGLER, H.S. **Elements of chemical reaction engineering**. 3 ed. Prentice-Hall International. New Jersey, 2009.

FRANK, M.J.W., 1996, **Mass and heat transfer phenomena in G-L (-S) reactors relevant for reactive distillation**. Thesis. University of Twente, The Netherlands, 1996, 231p.

GALLEGO, J.; GALLEGU, G.S.; DAZA, C.; MOLINA, R.; BARRAULT, J.; BATIOU-DUPEYAT, C.; MONDRAGÓN, F. Production of carbon nanotubes and hydrogen by catalytic ethanol decomposition. **Dyna**, v. 80, n. 178, p. 78-85, 2013.

GAO, Y.; ZHAO, Q.; FANG, Q.; XU, Z. Facile fabrication and photoluminescence properties of rare-earth-doped  $Gd_2O_3$  hollow spheres via a sacrificial template method. **Dalton Transactions**, v. 42, p. 11082–11091, 2013.

GIBSON, L.J.; ASHBY, M.F. **Cellular solids: structure and properties**. 2 ed. New York: Cambridge University Press, UK, 1997, 510p.

GILISSEN, R.; ERAUW, J.P.; SMOLDERS, A.; VANSWIJGENHOVEN, E.; LUYTEN, J. Gelcasting, a near net shape technique. **Materials & Design**, v. 21, p. 251-257, 2000.

GOMES, C.M. **Produção e Caracterização de Laminados Vitrocerâmicos do Sistema  $Li_2O-ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$  (LZSA) por Manufatura de Objetos Laminados (LOM)**. 2008. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

GOMES, C.M.; OLIVEIRA, A.P.N.; HOTZA, D.; TRAVITZKY, N.; GREIL, P. LZSA glass-ceramic laminates: Fabrication and mechanical properties, **Journal of Materials Processing Technology**, v. 206 P.194-201, 2008.

GRUPO B2B, SOLUÇÕES PARA SIDERURGIAS E FUNDIÇÕES. Caracterização de cerâmicas porosas de alumina reforçada com zircônia. Disponível em <<http://www.b2bgroup.com.br/index.php/2012/08/27>>. Acesso em: 14 de fevereiro de 2013.

HERBST, M.H.; MACEDO, M.I.F.; ROCCO, A.M. Tecnologia dos nanotubos de carbono: tendências e perspectivas de uma área multidisciplinar. **Química Nova**, v. 27, p. 986-992, 2004.

HLUSHKOU, D; TALLAREK, U. Transition from creeping via viscous-inertial to turbulent flow in fixed beds. **Journal of Chromatography A**, v. 1126, n.1-2, p.70-85, 2006.

HOTZA, D. Artigo revisão: Colagem de folhas cerâmicas. **Cerâmica**, v. 43, p. 157-164, 1997.

HOU, T.; YU, B.; ZHANG, S.; XU, T.; WANG, D.; CAI, W. Hydrogen production from ethanol steam reforming over Rh/CeO<sub>2</sub> catalyst. **Catalysis Communications**, v. 58, p. 137-140, 2015.

INNOCENTINI, M.D.M.; LEFEBVRE, L.P; MELONI, R.V., BARIL, E. Influence of sample thickness and measurement set-up on the experimental evaluation of permeability of metallic foams. **Journal of Porous Materials**, n. 17. p. 491-499, 2010.

INNOCENTINI, M.D.M., SEPULVEDA, P., ORTEGA, F. Permeability, in **Cellular Ceramics: Structure, Manufacturing, Properties and Applications**, Wiley, New York, 2005.

INNOCENTINI, M.D.M; PANDOLFELLI, V.C. Considerações sobre a estimativa da permeabilidade em concretos refratários através das equações de Darcy e de Forchheimer. **Cerâmica**, v. 45, n. 292-293, p. 61-67, 1999.

INNOCENTINI, M.D.M.; ROMANO, R.C.O.; SCHREURS, H.; RODRIGUES, V.P.; COURY, J.R., PILEGGI, R.G. Otimização da permeabilidade de filtros de aerossóis para altas temperaturas preparados a partir da técnica de adição de espuma aquosa em suspensão cerâmica. **Cerâmica**, v. 55, p. 67-77, 2009.

JANNEY, M.A. **Method for Molding Ceramic Powders**. U. S. Pat. n. 4, 894, 194, Jan. 16, 1990.

JANNEY, M.A.; OMATETE, O.O. **Method for Molding Ceramic Powders Using a Water-Based Gelcasting**. U. S. Pat. n. 5, 028, 362, July 2, 1991.

\_\_\_\_\_. **Method for Molding Ceramic Powders Using a Water-Based Gelcasting Process**. U. S. Pat. n. 5, 145, 908, Sept. 8, 1992.

JANNEY, M.A.; OMATETE, O.O.; WALLS, C.A.; NUNN, S.D.; OGLE, R.J.; WESTMORELAND, G. Development of low-toxicity gelcasting systems. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 81, n. 3, p.581–591, 1998.

JARRAH, N.A.; OMMEN, J.G.V.; LEFFERTS, L. Mechanistic aspects of the formation of carbon-nanofibers on the surface of Ni foam: A new microstructured catalyst support. **Journal of Catalysis**, v. 239, p. 460-469, 2006.

JASIK, A.; WOJCIESZAK, R.; MONTEVERDI, S.; ZIOLEK, M.; BETTAHAR, M.M. Study of nickel catalysts supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> or Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> oxides. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 242, p. 81-90, 2005.

JEONG, N; LEE, J. Growth of filamentous carbon by decomposition of ethanol on nickel foam: Influence of synthesis conditions and catalytic nanoparticles on growth yield and mechanism. **Journal of Catalysis**, v. 260, p. 217–226, 2008.

JONO, K.; FUJI, M.; TAKAHASHI, M. Porous ceramics for building materials fabricated by in situ solidification method using natural polymer and waste resources. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 112, n. 5, p. S138–S143, 2004.

KEANE, M.A. Ceramics for catalysis, **Journal of Materials Science**, v.38, p. 4661– 4675, 2003.

LABHSETWAR, N.; DOGGALI, P.; RAYALU, S.; YADAV, R.; MISTUHASHI, T.; HANEDA, H. Ceramics in Environmental Catalysis: Applications and Possibilities. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 33, n.12, p. 1611–1621, 2012.

LANIK, FOAM CERAMICS. Disponível em <<http://www.lanik.eu/filtrace-oceli>> Acesso em 12 de novembro de 2012.

LEWIS, J.A. Colloidal processing of ceramics. **J. Am. Ceram. Soc.** v. 83, n. 10, p. 2341-2359, 2000.



LI, W.; WANG, H.; REN, Z.; WANG, G.; BAI, J. Co-production of hydrogen and multi-wall carbon nanotubes from ethanol decomposition over Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 84, p. 433-439, 2008.

LOBO, A.O.; MARTIN, A.A.; ANTUNES, E.F.; TRAVA-AIROLDI, V.J.; CORAT, E. J. Caracterização de materiais carbonosos por espectroscopia Raman. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v.24, n.2, p.98-103, 2005

LYCKFELDT, O.; BRANDT, J.; LESCA, S. Protein forming - a novel shaping technique for ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 20, p. 2551-2559, 2000.

MAO, X.; SHIMAI, S.; WANG, S. Gelcasting of alumina foams consolidated by epoxy resin. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, p. 217-222, 2008.

MARGHUSSIAN, V.K.; MESGAR, A.S.M. Effects of composition on crystallization behaviour and mechanical properties of bioactive glass-ceramics in the MgO-CaO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> system. **Ceramics International**, v. 26, n. 4, p. 415-420, 2000.

MEZALIRA, D.Z. **Preparação e caracterização de materiais com propriedades catalíticas para a obtenção de hidrogênio e carbono nanoestruturado a partir da decomposição do etanol e do glicerol**. 2011. Tese (Departamento de Química), Universidade Federal de Santa Catarina, 2011.

MEZALIRA, D.Z.; PROBST, L.D.; PRONIER, S.; BATONNEAU, Y.; BATIOU-DUPEYRAT, C. Decomposition of ethanol over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts to produce hydrogen and carbon nanostructured materials. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.340, p.15-23, 2011.

MILLS, K.J. Ceramic technology is of crucial importance to the catalysis industry. **Ceramics and catalysis**, 2005. Disponível em: <<http://www.norpro.saint-gobain.com/uploadedFiles/SGnorpro/Documents/CeramicsCatalysis-Mills-Rev0307.pdf>>. Acesso em: 5 fevereiro 2015.

MONSHI, A.; FOROUGH, M.R.; MONSHI, M.R. Modified Scherrer equation to estimate more accurately nano-crystallite size using XRD.

**World Journal of Nano Science and Engineering**, v.2, p.154-160, 2012.

MONTANARO, L.; JORAND, Y.; FANTOZZI, G.; NEGRO, A. Ceramic Foams by Powder Processing. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 18, p. 1339-1350, 1998.

MONTEDO, O.R.K. **Caracterização e preparação de camada de proteção para revestimento cerâmico constituído por vitrocerâmico do sistema LZSA. 2005.** Tese (Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

MONTEDO, O.R.K.; HOTZA, D.; OLIVEIRA, A.P.N.; MESZAROS, R.; TRAVITZKY, N.; GREIL, P. Crystallisation Kinetics of a  $\beta$ -Spodumene-Based Glass Ceramic. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2012, 2012.

MONTEDO, O.R.K.; OLIVEIRA, A.P.N. Relação entre desgaste abrasivo superficial e brilho em porcelanato. **Esmaltado Cerâmica Industrial**, v. 12, n. 5, p. 14-21, 2007.

MOREIRA, E.A; INNOCENTINI, M.D.M.; SALVANI, V.R.; PANDOLFELLI, V.C.; COURY, J.R. Influência da área específica na avaliação das constantes de permeabilidade de espumas cerâmicas. **Anais do 44° Congresso Brasileiro de Cerâmica**, 2000.

MORENO, R. **Reologia de suspensões cerâmicas**. 1ed. Madrid: Consejo superior de investigaciones científicas, 2005.

MORIWAKI, H.; KITAJIMA, S.; SHIRAI, K.; KIGUCHI, K.; YAMADA, O. Application of the powder of porous titanium carbide ceramics to a reusable adsorbent for environmental pollutants. **Journal of Hazardous Materials**, v. 185, n. 23, p. 725-731, 2011.

NAVARRO, J.M.F. **El estado vítreo y la estructura de los vidrios. El vidrio**. 2ed., p. 47-123. Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 1991.

NITSCHKE, M.; PASTORE, G.M. Biossurfactantes: Propriedades e Aplicações. **Química Nova**, v. 25, n. 5, p. 772-776, 2002.

NOWAK, E.; COMBES, G.; STITT, E.H.; PACEK, A.W. A comparison of contact angle measurement techniques applied to highly porous catalyst supports. **Powder Technology**, v. 233, p. 52-64, 2013.

OLIVEIRA, A.P.N.; ALARCON, O.E. Vitrocerâmicos: características, propriedades, e aplicações industriais. **Cerâmica Informação**, n. 1, p. 85-92, Nov/dez. 1998.

OLIVEIRA, A.P.N.; GIASSI, L.; MONTEDO, O.R.K.; HOTZA, D.; FREDER, M.C. Injection moulding of  $\text{LiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (LZSA) glass ceramics. **Glass Technology**, v. 46, n. 3, p. 277-280, 2005.

ORTEGA, F.S. **Produção e caracterização de espumas cerâmicas obtidas pelo processo “gelcasting”**. 2002. Tese (Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2002.

ORTEGA, F.S.; INOSTROZA, P.A.S.; PANDOLFELLI, V.C. Avaliação de sistemas gelificantes para a produção de cerâmicas porosas através da técnica “gelcasting” de espumas. **Cerâmica**, v. 46, n. 300, 2000.

ORTEGA, F.S.; PAIVA, A.E.M.; RODRIGUES, J.A.; PANDOLFELLI, V.C. Propriedades mecânicas de espumas cerâmicas produzidas via “gelcasting”. **Cerâmica**, v. 49, p. 1-5, 2003

ORTEGA, F.S.; SEPULVEDA, P.; PANDOLFELLI, V.C. Reologia, cinética de polimerização e resistência mecânica de sistemas para a produção de espumas cerâmicas via “gelcasting”. **Cerâmica**, v. 47, n. 302, 2001.

\_\_\_\_\_. Monomer systems for the gelcasting of foams. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 22, p. 1395-1401, 2002.

PANDOLFELLI, V.C.; PILEGGI, R.G.; STUDART, A.R.; OLIVEIRA, I.R. de. **Dispersão e empacotamento de partículas**: Princípios e aplicações em processamento cerâmico. 224p. São Paulo: Fazendo Arte, 2000.

PATKOWSKA, S.P.; RYCZKOWSKI, J. Spectroscopic studies of alumina-supported nickel catalysts precursors Part I. Catalysts prepared

from acidic solutions. **Applied Surface Science**, v. 253, p. 5910-5913, 2007.

PETTERSSON, A., MARINO, G., PURSIHEIMO, A., ROSENHOLM, J.B. Electrosteric stabilization of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ , and  $3\text{Y-ZrO}_2$  suspensions: Effect of dissociation and type of polyelectrolyte. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 288, n. 1, p. 73-81, 2000.

PINEDA-VÁSQUEZ, T.G.; CASAS-BOTERO, A.E.; RAMÍREZ-CARMONA, M.E.; TORRES-TABORDA, M.M.; SOARES, C.H.L.; HOTZA, D. Biogenesis of Silica Nanoparticles from Rice Husk Ash Using *Fusarium oxysporum* in Two Different Growth Media, **Industrial & Engineering Chemistry Research** v. 53, n.17, p 6959–6965, 2014.

POSTOLE, G.; GERVASINI, A.; CALDARARU, M.; BONNETOT, B.; AUROUX, A. Is BN an appropriate support for metal oxide catalysts? **Applied Catalysis A: General**, v. 325, p. 227-236, 2007.

POTOCZEK, M. Gelcasting of alumina foams using agarose solutions. **Ceramics International**, v. 34, p. 661–667, 2008.

POZZOBOM, I.E.F.; SOUZA, M.; RODRIGUES-NETO, J.B.; RAUPP-PEREIRA, F.; TRICHÊS, E.S.; OLIVEIRA, A.P.N. Production of  $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (LZSA) glass-ceramic foams by aeration and polymerization of suspension. **Materials Science Forum**, v. 775-776, p. 529-533, 2014a.

POZZOBOM, I.E.F.; RODRIGUES-NETO, J.B.; DONADEL, K.; RAUPP-PEREIRA, F.; TRICHÊS, E.S.; OLIVEIRA, A.P.N. Processamento e caracterização de espumas vitrocerâmicas do sistema  $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (LZSA) produzidas por *gelcasting*. **Revista Matéria**, v. 19, n. 2, p. 117-124, 2014b.

QIU, H.; BEDNAROVA, L.; LEE, W.Y. Infiltration and immobilization of catalyst particles into the confined space of microstructured reactors via layer-by-layer self-assembly. **Applied Catalysis A: General**, v. 314, p. 200-207, 2006.

RABINOVICH, E.M. Review. Preparation of glass by sintering. **Journal of Materials Science**, v. 20, p. 4259-4297, 1985.

RACHADEL, P.L. **Selantes vitrocerâmicos para células a combustível de óxido sólido**. 2010. Tese (Ciência e Engenharia de materiais), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

RAMBO, C.R.; MULLER, D.; ACCHAR, W.; SILVA, G.M.C.; MOREIRA, E.A.; COURY, J.R.; HOTZA, D. High Temperature Properties of Fibrous Ceramic Filters. **Proc. 10th ECerS Conf., Göller Verlag, Baden-Baden**, p. 2008-2014, 2007.

RAMBO, C.R.; SOUSA, E.; OLIVEIRA, A.P.N.; HOTZA, D. Processing of cellular glassceramics. **Journal American Ceramic Society**, v. 89, n.11, p.3373-3378, 2006.

REED, J.S. **Principles of Ceramics processing**. 2ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1995.

REICH, S.; THOMSEN, C. Raman spectroscopy of graphite. **Philosophical Transactions of the Royal Society A**, n. 362, p. 2271-2288, 2004.

REITZ, G.M.; MONTEDO, O.R.K.; COMINI, E.; MUNDSTOCK, K.B.; HOTZA, D.; OLIVEIRA, A.P.N. Revestimentos Obtidos por Laminação de Pós de Precursor Vitrocerâmico do Sistema LZSA. **Cerâmica Industrial**, v. 13 n. 6, 2008.

REZAEI, E.; BIANCHI, G.; GIANELLA, S.; ORTONA, A. On the nonlinear mechanical behavior of macroporous cellular ceramics under bending, **Journal of the European Ceramic Society**, v. 34, p. 2133–2141, 2014.

RIBEIRO, C.; **Obtenção e caracterização de biocerâmicas porosas à base de fosfatos de cálcio processadas com a utilização de albumina**. 2008. Tese (Ciências na Área de Tecnologia nuclear – Materiais), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nuclear, São Paulo, 2008.

ROSÁRIO, J.J. do; GUIMARÃES, R.P.M.; LEITE, M.A.; OLIVEIRA, A.P.N. de; FREDEL, M.C. Porous Media of LZSA Glass-Ceramic for Burner Applications. **Materials Science Forum**, v. 727-728, p. 686-690, 2012.

SALAGER, J.L.; ANDÉREZ, J.M.; FORGIARINI, A. Influencia de la formulation sobre las espumas. **Cuaderno FIRP 263-A**. Venezuela, 1999.

SANCHES, M.F.; VITORINO, N.; ABRANTES, J.C.C.; FRADE, J.R.; RODRIGUES NETO, J.B.; HOTZA, D. Effects of processing parameters on cellular ceramics obtained by paraffin emulsified suspensions, **Ceramics International**, v.40, p. 9045–9053, 2014.

SANTOS, R.F. **Gelcasting de compósito com matriz metálica reforçada por dispersão de óxidos (sistema aço inoxidável 316L/alumina)**. 2006. Dissertação (Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento). Universidade do Vale do Paraíba, 2006.

SCHEFFLER, M.; COLOMBO, P. **Cellular Ceramics: Structure, manufacturing, properties and applications**. 1 ed., Wiley-VCH V. Weinheim, Germany, 2005, 644p.

SCHMAL, M. **Catálise heterogênea**, Rio de Janeiro: Synergia, 2011.

SCHWARTZWALDER, K.; SOMERS, A.V. **Method of Making Porous Ceramic Articles**. US Pat. n. 3090094, may 21, 1963.

SEPULVEDA, P. Gelcasting foam for porous ceramics. **American Ceramic Society Bulletin**, v.76, n. 10, p. 61-65, 1997.

SEPULVEDA, P.; BINNER, J.G.P. Processing of cellular ceramics by foaming and *in situ* polymerization of organic monomers. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 19, p. 2059-2066, 1999.

\_\_\_\_\_, Evaluation of the *in situ* polymerization kinetics for the *gelcasting* of ceramic foams. **Chemistry of Materials**. v. 13, n. 11, p. 3882-3887, 2001.

SEPULVEDA, P.; ORTEGA, F.S.; INNOCENTINI, M.D.M.; PANDOLFELLI, V.C. Properties of highly porous hydroxyapatite obtained by the gelcasting of foams. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 83, n. 12, p. 3021-3024, 2000.

SIGMUND, W.M.; BELL N.S.; BERGSTROM, L. Novel powder-processing methods for advanced ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 83, n. 7, p. 1557-1574, 2000.

SILVA, A.L.C.; PONZETTO, E.; ROSA, F. Tensoativos: conceitos gerais e suas aplicações em tintas. **Artigo técnico – OXITENO**, p. 1-16, 2003.

SILVEIRA, C.B.; ESCOBAR, J.A.; QUINTERO, M.W.; SOUSA, E.; MORAES, E.G.; OLIVEIRA, A.P.N.; RAMBO, C.R.; HOTZA, D.; Decomposição térmica de espumas de poliuretano para fabricação de vitrocerâmicas celular de  $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (LZSA). **Química Nova**, v. 30, n. 5, 1104-1107, 2007.

SING, K.S.W.; EVERETT, D.H.; HAUL, R.A.W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R.A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, p. 603, 1985

SMITH, J.M.; VAN NESS, H.C.; ABBOTT, M.M. **Introducción a la termodinámica en ingeniería química**. 6ed. McGraw-Hill, México, 2003.

SOUSA, E. **Processamento e caracterização de vitrocerâmico celular do sistema LZSA**. 2007. Tese (Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

SOUSA, E.; DELLÚ Jr,M.; PANDOLFELLI, V.C.; ORTEGA, F.S. Produção de cerâmicas celulares por emulsão seguida de gelificação. **Cerâmica**, v. 57, p. 38-44, 2011.

SOUSA, E.; ORTEGA, F.S.; PANDOLFELLI, V.C. Produção e caracterização de espumas de alumina pelo processo *gelcasting* sem controle atmosférico. **Cerâmica**, v. 55, p. 151-156, 2009a.

SOUSA, E.; RAMBO, C.R.; MONTEDO, O.R.K.; HOTZA, D.; OLIVEIRA, A.P.N. Vitrocerâmicas porosas do sistema LZSA utilizando resíduos orgânicos como agentes formadores de poros. **Exacta**, v. 4, n. 2, p. 289-296, 2006.

SOUSA, E.; RAMBO, C.R.; ORTEGA, F.S.; OLIVEIRA, A.P.N.; PANDOLFELLI, V.C. Espumas vítreas do sistema  $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  produzidas pelo processo *gelcasting*. **Cerâmica**, v. 55, p. 157-162, 2009b.

SOUZA, G.; BALZARETTI, N. M.; MARCÍLIO, N. R.; PEREZ-LOPEZ, O.W. Decomposition of ethanol over Ni-Al catalysts: effect of copper addition, **Procedia Engineering**, v. 42, p. 335-345, 2012.

STEMMET, C.P.; VAN DER SCHAAF, J.; KUSTER, B.F.M.; SCHOUTEN, J.C. Solid foam packings for multiphase reactors: modelling of liquid holdup and mass transfer. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 84 n. 12, p.1134–1141, 2006.

STOOKEY, S.D. History of the development of pyroceram. **Research Manag**, v. 1, p. 155-163, 1958.

STRNAD, Z. **Glass-Ceramic Materials: Glass Science and Technology**. New York: Elsevier, v. 8, 1986, 268p.

STUDART, A.R.; GONZENBACH, U.T.; TERVOORT, E.; GAUCKLER, L.J. Processing Routes to Macroporous Ceramics: A Review. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 89, n. 6, p. 1771-1789, 2006.

STUDART, A.R.; PANDOLFELLI, V.C.; TERVOORT, E.; GAUCKLER, L.J. Gelling of alumina suspensions using alginic acid salt and hydroxyaluminum diacetate. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 85, p. 2711–2718, 2002.

TALLON, C.; FRANKS, G.V. Recent trends in shape forming from colloidal processing: A review. **Journal of the Ceramic Society of Japan**. v. 119, n. 3, p. 147-160, 2011.

TANABE, E.Y. **Catalisadores de níquel e cobalto obtidos a partir de óxidos do tipo perovskita para reações de reforma a vapor de etanol**. 2010. Tese (Instituto de Química de São Carlos) USP, 2010.

TEIXEIRA, J.D. **Processamento e caracterização de vitrocerâmica do sistema  $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2$  (LZS) aplicada em ferramenta de corte**.



2012. Tese (Ciência e Engenharia de materiais), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

TUINSTRAL, F.; KOENIG, J. L. Raman Spectrum of Graphite. **The Journal of Chemical Physics**, v.53, n.3, p.1126-1130, 1970.

WANG, G.; WANG, H.; TANG, Z.; LI, W.; BAI, J. Simultaneous production of hydrogen and multi-walled carbon nanotubes by ethanol decomposition over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 88, n. 1-2, p. 142-151. 2009.

WIDEGREN, J.A.; FINKE, R.G.; A review of the problem of distinguishing true homogeneous catalysis from soluble or other metal-particle heterogeneous catalysis under reducing conditions. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 198, n. 1-2, p. 317-341, 2003.

WITTSTOCK, A. and BAUMER, M. Catalysis by Unsupported Skeletal Gold Catalysts. **Accounts of Chemical Research**, v. 47, n. 3, p. 731–739, 2014.

WU, H.; YIN, J.; LIU, X.; HUANG, Z.; LEE, S.H. Aqueous gelcasting and pressureless sintering of zirconium diboride foams. **Ceramics International**, v. 40, n. 4, p. 6325-6330, 2014.

YANG, J.; YU, J.; HUANG, Y. Recent developments in gelcasting of ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 31, p. 2569–2591, 2011.

YOUNG, A.C.; OMATETE, O.O.; JANNEY, M.A., MENCHHOFER, P.A. Gelcasting of alumina. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 74, n. 3, p. 612-618, 1991.

YU, H.; CHEN, H.; PAN M.; TANG, Y.; ZENG, K.; PENG, F.; WANG, H. Effect of foam materials on the performance of methanol steam micro-reformer for fuel cells. **Applied Catalysis. A: General**, v. 327, p. 106-113, 2007.

YU, B.; LIANG, K.; GU, S. Effect of the microstructure on mechanical properties of CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MgO-F glass ceramics. **Ceramics International**, v. 29, n. 6, p. 695-698, 2003.

ZAMAN, E.; JALALI, P. On hydraulic permeability of random packs of monodisperse spheres: Direct flow simulations versus correlations. **Physica A: Statistical Mechanics and its Applications**, v. 389, n.2, p. 205-214, 2010.

ZHENG, L.; LIAO, X.; ZHU, Y.T. Parametric study of carbon nanotube growth via cobalt-catalyzed ethanol decomposition. **Materials Letters**, v.60, p. 1968-1972, 2006.

ZHENG, T.; TIAN, Z.; SU, B.; LEI, Z. Facile method to prepare TiO<sub>2</sub> hollow fiber materials via replication of cotton fiber. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, p. 1391–1395, 2012.

## ANEXO - TRABALHOS ACEITOS OU PUBLICADOS EM PERIÓDICOS OU EM ANAIS DE CONGRESSO NO PERÍODO

### Trabalhos publicados em periódicos

1. POZZOBOM, I.E.F.; RODRIGUES-NETO, J.B.; DONADEL, K.; RAUPP-PEREIRA, F.; TRICHÊS, E.S.; OLIVEIRA, A.P.N. Processamento e caracterização de espumas vitrocerâmicas do sistema  $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (LZSA) produzidas por *gelcasting*. **Revista Matéria**, v. 19, n. 2, p. 117-124, 2014.
2. POZZOBOM, I.E.F.; SOUZA, M.; RODRIGUES NETO, J.B.; RAUPP-PEREIRA, F. TRICHÊS, E.S.; OLIVEIRA, A.P.N. Production of  $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (LZSA) glass-ceramic foams by aeration and polymerization of suspension. **Materials Science Forum**, v.775-776 p. 529-533, 2014.

### Trabalhos aceitos para publicação em periódicos

1. POZZOBOM, I.E.F.; MORAES, G.G.; BALZER, R.; PROBST, L.F.D.; TRICHÊS, E.S.; OLIVEIRA,, A.P.N. Glass-Ceramics Foam for Hydrogen Production, *Chemical Engineering Transactions*, v. 43, p xxx-xxx, 2015.
2. MORAES, G.G.; POZZOBOM, I.E.F.; FERNANDES, C.P.; OLIVEIRA,, A.P.N.  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  foams obtained by combustion synthesis. *Chemical Engineering Transactions*, v. 43, p xxx-xxx, 2015.

### Trabalhos completos publicados em anais de congressos

1. POZZOBOM, I.E.F.; MORAES, G.G.; ARCARO, S.; RAUPP-PEREIRA, F.; SOUSA, E.; OLIVEIRA, A.P.N. Processamento e caracterização de espumas vitrocerâmicas do sistema  $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (LZSA) produzidas por *gelcasting*. **56º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, Curitiba, v. 1. p. 2495-2506, 2012.

2. POZZOBOM, I.E.F.; RAUPP-PEREIRA, R.; RODRIGUES-NETO, J.B.; SOUZA, M.; SOUSA, E.; OLIVEIRA, A.P.N. Produção de espumas vitrocerâmicas do sistema  $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  (LZSA) por aeração e polimerização da suspensão. **20° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, 2012, Joinville, v. 1, p.2157-2164, 2012.
3. POZZOBOM, I.E.F.; BALZER, R.; PROBST, L.F.D.; RODRIGUES-NETO, J.B.; SOUSA, E.; OLIVEIRA, A.P.N. Processamento de espumas vitrocerâmicas (LZSA) como suportes catalíticos na decomposição do etanol. In: **58° Congresso Brasileiro de Cerâmica**, 2014, Bento Gonçalves
4. POZZOBOM, I.E.F.; MORAES, G.G.; BALZER, R.; PROBST, L.F.D.; TRICHÊS, E.S.; OLIVEIRA, A.P.N. Espumas vitrocerâmicas para produção de hidrogênio. In: **21° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, 2014, Cuiabá- MT.
5. MORAES, G.G.; ROSA, M.; KRONBAUER, D.; POZZOBOM, I.E.F.; FERNANDES, C. P. ; OLIVEIRA, A. P. N. Espumas de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  obtidas via síntese por combustão. In: CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2014, Cuiabá. **21° CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, v. 1. p. 62-69, 2014.