



PROJETO E CONSTRUÇÃO DE UM SISTEMA DE AQUECIMENTO POR MICRO-ONDAS DE BAIXO CUSTO PARA AVALIAÇÃO DE SUSCEPTORES

Ulisses Brandão^{a,b}, Estevam Vitorio Spinacè^b, Murilo Hiroaki Seko^c, William de Paula Ferreira^d

^aLaboratório Maxwell-IFSP - SZN – SP, Brasil, ^bIPEN - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares/USP - Universidade de São Paulo, São Paulo - SP, Brasil, ^cUSP - Universidade de São Paulo, Escola Politécnica - Departamento de Engenharia de Telecomunicações e Controle, São Paulo - SP, Brasil; ^d IFSP - SZN – SP, Brasil.

Resumo - Este trabalho consistiu no projeto e construção de um forno de micro-ondas de 2,45 GHz, destinado à avaliação de susceptores a serem utilizados como catalisadores, em temperaturas de 400 a 1.100 °C. Sua construção baseou-se em simulações feitas em computador, seguida de testes e modificações para sua funcionalização.

Palavras-chave: Forno de micro-ondas; Cavidade ressonante; Susceptores; Catálise heterogênea.

INTRODUÇÃO

O metano (gás natural) será, em um futuro previsível, a principal fonte de hidrocarbonetos e combustíveis^[1], e por isso há muitos métodos já desenvolvidos e em estudo para a conversão do metano em substâncias de maior peso molecular e em todos eles é requerida uma substancial quantidade de energia para a quebra da ligação C-H, o que implica no uso de altas temperaturas.

O fornecimento desta energia é usualmente convencional, ou seja, uma fonte de calor aquece o sistema onde as reações devem ocorrer e o desafio é reduzir a energia nelas dispendida e a seletividade das reações. Sendo que estas reações são promovidas por catalisadores, o desafio é desenvolver tipos mais eficientes e seletivos.

As radiações de micro-ondas (MO) são uma fonte de energia utilizada para promover reações químicas, e isto tem sido estudado nos últimos anos em sínteses orgânicas^{[2][3][4][5]} e inorgânicas^{[6][7][8][9]}, mas a maioria das substâncias orgânicas, que não têm dipolos elétricos permanentes, apresentam insignificante absorção de energia destas ondas, como é o caso do metano. Assim, para se usar MO na promoção de reações destas substâncias, é necessário o auxílio de materiais, como por exemplo o carvão, Óxido de Cobre, Y-ZrO₂, metais e outros^{[10][11][12]}, que absorvam com eficiência esta radiação e transfiram o calor resultante para os reagentes.

Muitas aplicações de MO de alta potência em sínteses foram estudadas, e todas as publicações reportaram efeitos positivos nos processos estudados, se comparados com o aquecimento convencional, seja quanto ao tempo de reação, seja quanto à seletividade.

No caso de processos catalíticos heterogêneos (catalisador sólido e reagentes em fase gás), pode-se utilizar MO para se aquecer somente o catalisador, ao invés de se aquecer todo sistema reacional. Isso pode resultar em menor dispêndio de energia por direcioná-la exclusivamente ao catalisador, ou seja, ao local específico onde ocorre a reação. Para isto pode-se utilizar catalisadores ou suportes de catalisadores capazes de converter energia dessas ondas em calor, ou seja, materiais susceptores, que sejam estáveis e também eficientes na conversão da energia das MO em calor e, desta forma, ativar seletivamente certas ligações químicas^{[10][11][12]}.

No caso do metano, o uso de catalisadores metálicos e carbono, que podem absorver energia de micro-ondas e converte-las em calor para ativar seletivamente as ligações C-H metano, foram estudadas por Marun^[13], Wan *et al.*^{[14][15][16]} e Chen *et al.*^[17].

Bhattacharya, M. & Basak^[12] reportaram estudos sobre susceptores capazes de converter a energia das MO e transferir calor para reagentes de forma a ativar seletivamente certas ligações químicas.

O presente trabalho abre a possibilidade de se estudar a atividade catalítica de metais suportados em susceptores, (como SiC, CuO, Carvão, Y-ZrO₂ e outros), especialmente na conversão de metano em produtos de maior peso molecular, que requer altas temperaturas.

Os poucos equipamentos de aquecimento por MO utilizados para pesquisa em catálise heterogênea descritos na literatura^{[18][19][20][21][22]} são bastante complexos e construídos com magnetrons especiais, guias e circuladores de onda, sendo que os mais antigos sequer dispõem de sistema de leitura de temperatura por Infra Vermelho, o que resulta em dados experimentais baseados somente na potência aplicada nas amostras^[13]. Portanto, o desenvolvimento de um equipamento que seja mais simples e utilize dispositivos relativamente mais baratos em sua construção, pode levar a um aumento dos estudos nesta área.

O objetivo do nosso trabalho foi a construção de uma cavidade ressonante com dimensões que resultassem na maior intensidade de energia das ondas eletromagnéticas no ponto onde se coloca o catalisador em estudo, bem como um sistema de controle eficiente, em versão mais simples e de menor custo dos que se encontram referenciados na literatura. Tal sistema possibilita o estudo de catalisadores, formulados com materiais absorvedores de MO, nas altas temperaturas requeridas para a ativação do metano, o que - até o momento - não há registro na literatura científica.

DESENVOLVIMENTO

Os componentes utilizados na confecção foram: chapas de cobre eletrolítico de 4 mm, pitões, magnetron de 1 kW, transformador, condensador, sensor ótico de temperatura (detecção de 385 a 1600 °C), circuito eletrônico de leitura do sinal do sensor ótico e interface com PC.



Escolheu-se a configuração quadrada por conta da facilidade para se construir, em comparação com a cilíndrica. As dimensões internas foram definidas e otimizadas a partir de simulações utilizando o programa CST Studio Suite2020, obtendo-se o resultado final conforme Figura 1. Ela tem dimensões internas 85,7 x 85,7 x 60 mm (LxLxH), dentro de outra câmara de igual geometria, com espaçamento de 2 cm, por onde circula a água de refrigeração. Há um orifício com diâmetro de 2 cm na base, onde é inserida a antena do magnetron, e outro na lateral - com diâmetro de 1 cm - para a leitura óptica da temperatura do leito catalítico. Na parte superior há uma fenda retangular com 30 x 6 mm, para inserção do tubo de quartzo em "U", onde é colocado o catalisador.

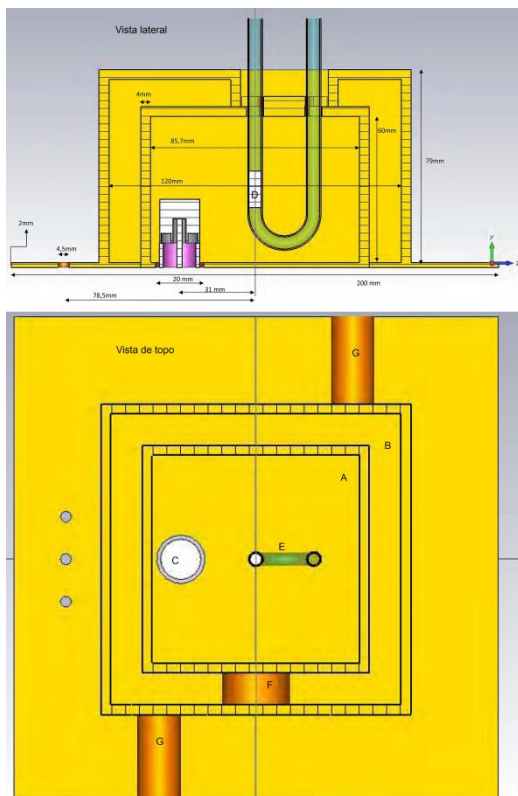


Figura 1 - Ilustração da estrutura geral do forno, em dois cortes. A - Parte interna (cavidade), B - Câmara de refrigeração, C - Antena do magnetron, D - Leito catalítico, E - Tubo de quartzo, F - Orifício para leitura de temperatura, G - Entrada/saída de água para refrigeração.

DESENVOLVIMENTO

Os primeiros testes mostraram que a cavidade projetada não apresentava condição ressonante, o que resultava em retorno da maior parte da energia para o próprio magnetron, que superaquecia e em alguns minutos queimava, o que exigiu reforçar significativamente o seu sistema de refrigeração.

A condição não ressonante deve-se às dimensões incorretas, decorrentes da impossibilidade de se fazer uma simulação precisa pela falta de informações sobre as características do magnetron, que não são disponibilizadas pelos fabricantes.

A correção deste problema requereria que as suas dimensões fossem reduzidas ou aumentadas. Sendo isso impossível, essa "modificação" foi feita por meio

de alteração de seu meio interno, ou seja, introdução de cobre granulado em seu interior para "reduzir" o seu volume e, não se tendo sucesso, introdução de material com alta constante dielétrica e alto ponto de fusão, para "aumentar" suas dimensões, pois a onda eletromagnética, ao passar por um material de alta constante dielétrica tem sua velocidade diminuída, o que equivale a aumentar as dimensões da caixa. A condição ressonante pode ser monitorada pela queda de temperatura do magnetron.

Por se desconhecer a sensibilidade de resposta da cavidade às adições, a sintonização da caixa foi feita através de lenta introdução de material.

Primeiramente, foi efetuada a introdução de limalha de cobre, mas várias tentativas e diferentes fluxos de limalha e geometrias de pilha de cobre no interior da caixa não deram resultado positivo, tendo a temperatura se mantido sem alteração.

Testou-se então a introdução de materiais de alta constante dielétrica, inicialmente areia, que é material composto basicamente de SiO_2 e que tem constante dielétrica (ϵ_R) entre 3 e 6, mas em todas as tentativas, em certo ponto, ela começa a apresentar grande aquecimento e se funde e forma-se arco voltaico (plasma) entre a antena e a areia.

Em vista deste resultado foi testado quartzo puro moído, que tem ϵ_R 5 (20 °C)^[23] e ponto de fusão ~1.710 °C.

Com este material observou-se que, após a adição de cerca de 250 g, houve abaixamento da temperatura do magnetron, sinalizando a proximidade da condição ressonante. Foram feitos muitos ensaios na tentativa de se chegar à condição plenamente ressonante, que nunca foi atingida pois, ao se aproximar desta condição, o acúmulo de ondas em reflexão dentro da caixa acabava por sempre provocar o aquecimento ao rubro do quartzo e/ou a formação de arcos de plasma entre o topo da antena e a parede mais próxima ou o quartzo, chegando a fundir alguns grãos.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

As tentativas de sintonização da cavidade demonstram não ser possível atingir a condição ressonante, pois a grande quantidade de energia eletromagnética que se acumula na caixa não é suficientemente dissipada nas paredes e resulta na formação de arco voltaico.

Entretanto, mesmo não havendo condição ressonante, o sistema de refrigeração do magnetron demonstrou ser eficiente para permitir seu funcionamento por longos períodos sem queimar.

Sendo que a quantidade de energia dentro da caixa é grande e a quantidade de catalisador utilizada nos ensaios é bem pequena (fração de grama), os testes com materiais susceptores mostraram sua adequação para os ensaios de desempenho de catalisadores, uma vez que, mesmo não sendo ressonante, aquece os materiais a altas temperaturas.

Não se pode variar a potência do magnetron e o leito catalítico deve ser operado dentro de uma faixa de temperatura. Então o setup do sistema de controle deve ser tal que se consiga ligar e desligar o magnetron em intervalos adequados para que se consiga manter o catalisador em uma faixa de temperatura estreita, correspondente a um máximo e um mínimo definidos pela necessidade do processo a ser estudado.



Os ensaios preliminares realizados com Carvão Ativado (CA) mostrou que o sistema de controle não apresentava respostas suficientemente rápidas para manter a temperatura em uma faixa estreita. No setpoint 450 °C e a temperatura sofre variações de ~400 a 600 °C:

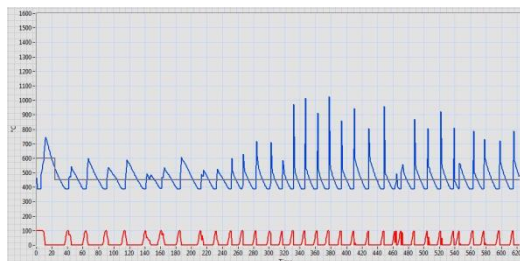


Figura 15 - Gráfico das temperaturas de CA (linha azul) e registro de atividade do magnetron (linha vermelha)

Este comportamento demandou modificar-se o programa de controle, de forma que este fizesse uma leitura de temperatura a cada período de tempo definido pelo operador e ligasse ou desligasse o magnetron se a temperatura estivesse abaixo ou acima da estabelecida.

Esta opção se mostrou a mais adequada, e o menor ciclo em que se conseguiu operar foi 0,3 s pois abaixo deste tempo, se o material for muito absorvedor de MO, o relê de estado sólido não resiste à intensidade de ciclos "liga/desliga" e queima.

Este modo de controle torna mais fácil verificar a eficiência de conversão realizada pelo susceptor, pois pode ser medido o aumento de temperatura dentro de um período fixo de tempo de irradiação.

Verificou-se, também, que se deve ter muita atenção quanto à posição do tubo dentro do forno, pois o foco do sensor de temperatura é muito preciso e qualquer alteração na posição do tubo resulta em mudança no valor registrado da temperatura.

Para se verificar a viabilidade de ensaios de catalisadores suportados em susceptores, alguns materiais foram submetidos a teste, entre eles Óxido de Zircônio estabilizada com Ítrio, que pode ser utilizado até na sinterização de Alumina^[24], mas é usada também como suporte de catalisadores de Ni para reforma a seco de metano, sob aquecimento convencional^{[25][26][27]}, podendo portanto ser estudado sob aquecimento por MO.

Este material tem d_p de 5,68 μ m a 200 °C, 0,039 μ m a 600 °C, e 0,004 μ m a 1.200 °C^[12] e os testes realizados comprovaram que à temperatura ambiente, não absorve MO mas, a 400 °C, a conversão já é bem significativa, aumentando à medida que se aumenta a temperatura, passando de uma variação de aproximadamente 80 °C/ciclo a 400 °C para 350 °C/ciclo a 1.100 °C.

Para aquecê-lo à temperatura em que absorve bem MO foi colocada uma pequena quantidade de CuO no tubo (~2 mm de altura) e sobre o CuO foi colocado o material (1,5 cm de altura). Ao iniciar a irradiação, o CuO se aqueceu e transferiu calor para o Y-ZrO₂, fazendo que ele se tornasse um susceptor.

O mesmo teste foi realizado com o CuO colocado na parte de cima, com os mesmos resultados.

Também se testou colocando uma pastilha de CuO presa a um fio metálico dentro do tubo, sobre o material. Irradiou-se até que a temperatura atingisse

400 °C e retirou-se o CuO. Também neste caso, os resultados foram os mesmos, ou seja, o material, uma vez aquecido, permaneceu absorvendo sem necessidade de um outro susceptor que o aquecesse.

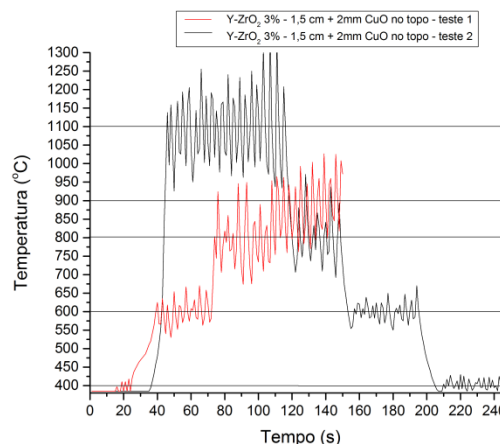


Figura 23 - Gráficos das temperaturas da Y-ZrO₂ em contato CuO. As linhas horizontais indicam as temperaturas de setup.

Este e outros testes de materiais que podem ser utilizados como suportes de catalisadores mostraram que, tendo eles absorvidade, o forno é plenamente adequado para uso na avaliação de catalisadores heterogêneos, podendo sustentar estavelmente uma condição operacional que permita avaliar o desempenho do catalisador à temperatura desejada, dentro da faixa para a qual foi projetado.

Verificou-se, também, que podem ser utilizados materiais que absorvem MO somente em altas temperaturas, pois estas podem ser atingidas associando-se temporariamente um susceptor que, tendo promovido o aquecimento inicial para se atingir a temperatura viável, pode ser retirado e a operação em alta temperatura se mantém estável.

REFERÊNCIAS

- [1] MCFARLAND, Eric. Unconventional chemistry for unconventional natural gas. *Science*, v. 338, n. 6105, p. 341–342, October 2012.
- [2] CADDICK, S. Microwave assisted organic reactions. *Tetrahedron* 51, 10403–10432, 1995.
- [3] STRAUSS, C. R. & TRAINOR, R. W. Developments in microwave-assisted organic chemistry. *Aust. J. Chem.* 48, 1665–1692, 1995.
- [4] MAJETICH, G. & HICKS, R. Use of microwave heating to promote organic reactions. *J. Microw. Power Electromagn. Energy* 30, 27–45, 1995.
- [5] De La HOZ, A. & LOUPY, A. *Microwaves in Organic Synthesis: Third Edition*, WILEY-VCH Verlag, Weinheim, 2013.
- [6] ZHAO, J. & YAN, W. *Microwave-assisted Inorganic Syntheses*. in *Modern Inorganic Synthetic Chemistry* 173–195, Elsevier, 2011.
- [7] BILECKA, I. & NIEDERBERGER, M. Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis. *Nanoscale* 2, 1358–1374, 2010.
- [8] LEONELLI, C. & KOMARNENI, S. Inorganic syntheses assisted by microwave heating. *Inorganics* 3, 388–391, 2015.
- [9] MINGOS, D. M. P. Microwave syntheses of inorganic materials. *Adv. Mater.* 5, 857–859, 1993.
- [10] YAHAYA, B., IZMAN, S., KONNEH, M. & REDZUAN, N. Microwave hybrid heating of materials



- using susceptors -A brief review. *Adv. Mater. Res.* 845, 426–430, 2014.
- [11] VARGAS, E., PANTOYA, M. L., SAED, M. A. & WEEKS, B. L. Advanced susceptors for microwave heating of energetic materials. *Mater. Des.* 90, 47–53, 2016.
- [12] BHATTACHARYA, M. & BASAK, T. A review on the susceptor assisted microwave processing of materials. *Energy* 97, 306–338, 2016.
- [13] MARÚN, C., CONDE, L. D. & SUIB, S. L. Catalytic Oligomerization of Methane via Microwave Heating. *J. Phys. Chem. A* 103, 4332–4340, 1999.
- [14] WAN, J., TSE, M., HUSBY, H. & DEPEW, M. High-power pulsed microwave catalytic processes: Decomposition of methane. *J. Microw. Power Electromagn. Energy* 25, 32–38, 1990.
- [15] IOFFE, M. S., POLLINGTON, S. D. & WAN, J. K. S. High-Power Pulsed Radio-frequency and Microwave Catalytic Processes: Selective Production of Acetylene from the Reaction of Methane over Carbon. *J. Catal.* 151, 349–355, 1995.
- [16] POLLINGTON, S. D., IOFFE, M. S., WESTERGAARD, M. & WAN, J. K. S. A high-power X-band pulsed microwave induced catalytic decomposition of methane with integral acoustic measurements. *Res. Chem. Intermed.* 21, 59–68, 1995.
- [17] CHEN, C., HONG, P., DAI, S. & KAN, J. Microwave effects on the oxidative coupling of methane over proton conductive catalysts. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 91, 1179, 1995.
- [18] JULIÁN, I., RAMÍREZ, H., HUESO, J. L., MALLADA, R. & SANTAMARÍA, J. Non-oxidative methane conversion in microwave-assisted structured reactors. *Chem. Eng. J.*, 2018.
- [19] GANGURDE, L. S., STURM, G. S. J. J., DEVADIGA, T. J., STANKIEWICZ, A. I. & STEFANIDIS, G. D. Complexity and Challenges in Noncontact High Temperature Measurements in Microwave-Assisted Catalytic Reactors. *Ind. Eng. Chem. Res.* 56, 13379–13391, 2017.
- [20] GONZÁLEZ, P. J. P. *Control de la Temperatura en Sistemas de Calentamiento por Microondas*. 2015. (PhD Thesis) Universitat Politècnica de València.
- [21] WANG, W. *et al.* Quantitative measurement of energy utilization efficiency and study of influence factors in typical microwave heating process. *Energy* 87, 678–685, 2015.
- [22] HORIKOSHI, S., WATANABE, T., NARITA, A., SUZUKI, Y. & SERPONE, N. The electromagnetic wave energy effect(s) in microwave-assisted organic syntheses (MAOS). *Sci. Rep.* 8, 5151, 2018.
- [23] BOGDAL, D. Chapter 1 Interaction of microwaves with different materials. in *Tetrahedron Organic Chemistry Series* 25, 1–11, 2005.
- [24] HEUGUET, R., MARINEL, S., THUAULT, A. & BADEV, A. Effects of the susceptor dielectric properties on the microwave sintering of alumina. *J. Am. Ceram. Soc.* 96, 3728–3736, 2013.
- [25] IBRAHIM, A. A. *et al.* Dry Reforming of Methane with Ni Supported on Mechanically Mixed Yttria-Zirconia Support. *Catal. Letters*, 2022.
- [26] PATEL, R. *et al.* Optimizing yttria-zirconia proportions in Ni supported catalyst system for H₂ production through dry reforming of methane. *Mol. Catal.* 510, 111676, 2021.
- [27] BELLIDO, J. D. A. & ASSAF, E. M. Effect of the Y₂O₃-ZrO₂ support composition on nickel catalyst evaluated in dry reforming of methane. *Appl. Catal. A Gen.* 352, 179–187, 2009.