

SÍNTESE DO CATALISADOR CERÂMICO ZnAl_2O_4 EM FORNO DE MICROONDAS E SUA CARACTERIZAÇÃO

J. P. Coutinho^{1*}, E. Leal¹, R. H. G. A. Kiminami², A. C. F. de M. Costa¹, N. L. de Freitas¹

¹Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, Av. Aprígio Veloso, 882, 58109-970, Campina Grande – PB, Brasil.

²Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia de Materiais, São Carlos – SP.

* e-mail para correspondência: normanda@dema.ufcg.edu.br

RESUMO

Diversos métodos de síntese têm sido utilizados para a obtenção de pós com partículas nanométricas, alta pureza e homogeneidade química, dentre os quais destaca-se a síntese por reação de combustão em forno microondas. Assim, este trabalho tem como objetivo sintetizar o catalisador ZnAl_2O_4 pelo método de reação de combustão em forno microondas, utilizando o combustível glicina, e sua caracterização estrutural e morfológica. A composição inicial da solução foi baseada na valência total dos reagentes oxidantes e redutores de acordo com os conceitos da química dos propelentes, utilizando como recipiente um cadinho de sílica vítrea. O pó foi caracterizado por DRX, distribuição granulométrica e MEV. Os resultados mostraram a formação da fase cristalina majoritária e uma larga distribuição de tamanho de aglomerados, sendo esses maiores que 10 μm com presença de macroporos.

Palavras-chave: ZnAl_2O_4 , reação de combustão, microondas, glicina.

INTRODUÇÃO

O aluminato de zinco (ZnAl_2O_4) é um óxido com estrutura típica do espinélio normal AB_2O_4 , que ocorre naturalmente na forma de mineral gahnita. Esse tipo de material vem sendo bastante aplicado na cerâmica industrial devido a sua alta

funcionalidade como catalisador, suporte catalítico^(1,2), camadas ópticas^(2,3) e como uma rede hospedeira na fabricação de pigmentos^(4,5,6).

Diversos métodos de síntese química vêm sendo utilizados em escala de laboratório na preparação de óxidos do tipo espinélio, tais como co-precipitação⁽⁷⁾, síntese hidrotérmica^(7,8), sol-gel^(9,10), precursores poliméricos, reação de combustão e o método cerâmico de mistura de óxidos metálicos convencional, que é o método mais comum para a obtenção de pós de ZnAl_2O_4 . Dentre as diversas técnicas utilizadas, a síntese por reação de combustão em forno microondas se destaca como viável para preparação do catalisador ZnAl_2O_4 , uma vez que dá origem a materiais nanométricos e nanoporosos com alta área superficial.

A aplicação da tecnologia de microondas, utilizada para o processamento e obtenção de materiais como ZnAl_2O_4 , tem adquirido, nos últimos anos, crescente interesse por parte de diversas áreas do conhecimento, como a química e a engenharia de materiais. Dessa forma, o forno de microondas doméstico tem deixado cada vez mais de ser visto como um mero eletrodoméstico e passado a figurar entre os equipamentos laboratoriais de utilidade na pesquisa científica^(11,12,13), devido a uma série de novas aplicações industriais, simplicidade e baixo custo.

O uso das microondas permite transferir a energia diretamente para dentro do material, cuja energia é convertida em calor através da interação dos átomos e moléculas com o campo eletromagnético, em processos de condução iônica, relaxação dipolar, interação fóton-fônon. Assim, com microondas é possível um aquecimento volumétrico do material, o que resulta na possibilidade de aplicação de altas taxas de aquecimento, reduzindo os tempos de processamento e sobrepondo uma série de dificuldades observadas em processos que utilizam técnicas convencionais de aquecimento rápido⁽¹⁴⁾.

Portanto, com base nos aspectos mencionados acima, o objetivo deste trabalho é sintetizar o catalisador ZnAl_2O_4 , via reação de combustão em forno microondas, utilizando como agente redutor o combustível glicina, e obter sua caracterização estrutural e morfológica.

MATERIAIS E MÉTODOS

Síntese do catalisador ZnAl_2O_4

O catalisador ZnAl_2O_4 foi sintetizado por reação de combustão em forno microondas utilizando, como reagentes oxidantes e fonte dos cátions (Al^{3+} e Zn^{2+}), os precursores metálicos nitrato de alumínio $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ e nitrato de zinco $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, e como agente redutor, utilizou-se o combustível glicina ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$), todos de pureza 98%, fornecidos pela Vetec.

Para a realização da reação de combustão, a proporção da mistura inicial foi calculada de acordo com as valências dos elementos reativos, de modo a favorecer a relação oxidante/combustível, $\Phi_e = 1$, onde Φ_e é o coeficiente estequiométrico elementar, usando os conceitos da química dos propelentes⁽¹⁵⁾. Os reagentes foram misturados em um cadinho de sílica vítrea de 200ml e diluídos previamente numa resistência elétrica em forma espiral embutida em um inóculo cerâmico esférico (temperatura aproximada de 600°C) até o início da liberação dos gases, sendo transferido imediatamente para o forno microondas King Size Inox 38 litros, modelo BMX40A, marca Brastemp, adaptado com exaustor para a evasão dos gases. A potência de saída do forno microondas utilizada na síntese foi 1000 Watts (W), que corresponde a percentagem de 100 da potência utilizada, no tempo de 10 minutos. Após a obtenção do pó, o produto da reação, na forma de flocos porosos, foi desaglomerado em peneira malha 325 (abertura 44 μm).

Caracterização dos Pós

Os pós resultantes foram caracterizados por: difração de raios-X em um difratômetro da Shimadzu (modelo LAB 6000) com varredura na região de 10 a 80° 2 Θ , radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5418\text{\AA}$) a uma voltagem de 40 kV e 40 mA de corrente. Para identificação das fases utilizou-se o programa (Pmgr) da Shimadzu. O tamanho médio de cristalito foi calculado a partir do alargamento do pico de difração 311, e corrigido pelo alargamento instrumental obtido a partir de uma amostra de silício policristalino (utilizado como padrão) utilizando-se a equação de Scherrer⁽¹⁶⁾. A distribuição e o tamanho mediano de aglomerados foram determinados por meio de um granulômetro de marca CILAS modelo 1064 LD. O aspecto morfológico do pó, a microestrutura e nanoestrutura da amostra do catalisador ZnAl_2O_4 , resultante da reação de combustão, foram analisados por Microscopia Eletrônica de Varredura

(MEV) em um microscópio eletrônico de varredura, marca Philips, modelo XL30 FEG.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 ilustra o difratograma de raios-X do catalisador ZnAl_2O_4 , resultante da reação de combustão em forno microondas, utilizando glicina como combustível. Por meio do difratograma, observou-se a formação da fase cristalina majoritária cúbica do espinélio ZnAl_2O_4 (ficha padrão JCPDS 05-0669).

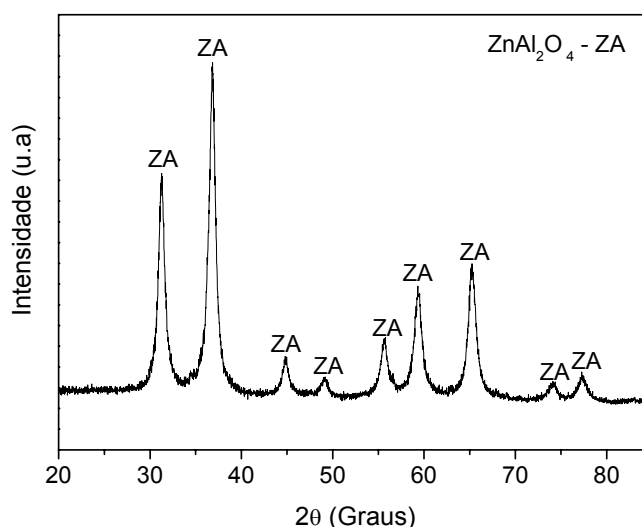


Figura 1- Difratograma de raios-X do catalisador ZnAl_2O_4 sintetizado por reação de combustão em forno microondas utilizando glicina como combustível.

De acordo com a Figura 1, pode-se observar que o catalisador ZnAl_2O_4 apresentou-se monofásico, ou seja, ocorreu apenas a formação da fase cristalina majoritária cúbica do espinélio ZnAl_2O_4 (ficha padrão JCPDS 05-0669). Viana et al⁽¹⁷⁾ quando sintetizaram ZnAl_2O_4 via reação de combustão utilizando a glicina como combustível, em um cadinho de sílica vítrea aquecidos numa resistência elétrica em forma espiral embutida em um inóculo cerâmico esférico (temperatura aproximada de 600°C), não conseguiram obter a formação de material cristalino, observando apenas uma linha correspondente ao material amorfo. Costa et al⁽¹⁸⁾, assim como Viana et al⁽¹⁷⁾, também sintetizaram ZnAl_2O_4 , utilizando o combustível glicina, em um cadinho de sílica vítrea, mas só que, desta vez, aquecido numa placa quente à temperatura de aproximadamente 480°C. Sob essas condições, observaram por

meio do difratograma, a formação da fase majoritária cristalina cúbica do espinélio ZnAl_2O_4 , além da presença de traços de segunda fase ZnO .

O tamanho médio de cristalito calculado, usando a equação de Scherrer⁽¹⁶⁾, para a fase majoritária do ZnAl_2O_4 foi de 12nm. Viana et al⁽¹⁷⁾ quando sintetizaram ZnAl_2O_4 , não determinaram o tamanho médio de cristalito, em virtude do material ter apresentado-se amorfo. Wei e Chen⁽¹⁹⁾ quando sintetizaram ZnAl_2O_4 via sol-gel, também calcularam o tamanho médio de cristalito baseado no pico de reflexão mais intenso (311) e observaram um valor de 16,2nm, valor este 35% maior do que o observado neste trabalho.

A Figura 2 apresenta o resultado do diâmetro esférico equivalente de aglomerados em função da massa cumulativa para o catalisador ZnAl_2O_4 , obtido por meio do método de síntese de combustão em forno microondas, utilizando a glicina como combustível.

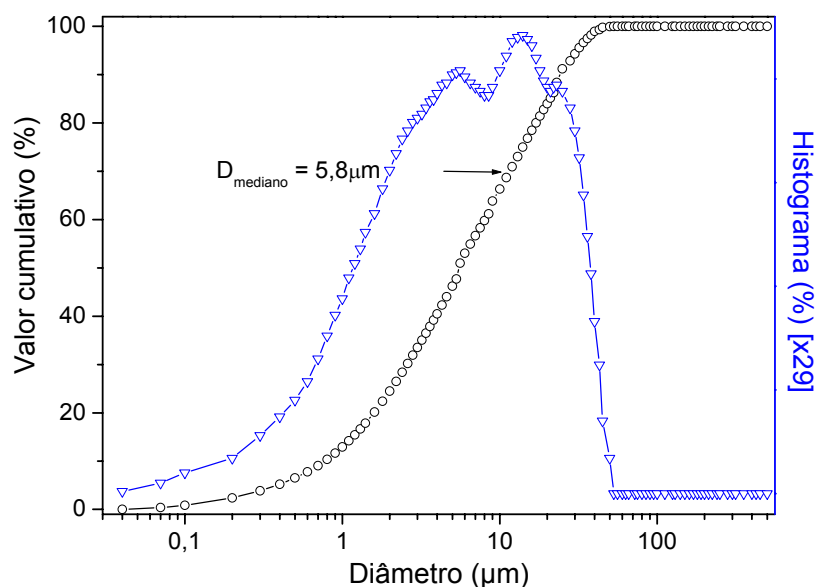


Figura 2 - Distribuição granulométrica do catalisador ZnAl_2O_4 obtido por reação de combustão em forno microondas utilizando glicina como combustível.

De acordo com a Figura 2, observa-se que a amostra de ZnAl_2O_4 estudada apresenta uma distribuição de tamanho de aglomerados larga com tamanho mediano ($D_{50\%}$) igual a 5,8 μm .

Costa et al⁽¹⁸⁾ quando avaliaram a influência da glicina na síntese por reação de combustão do suporte catalítico ZnAl_2O_4 , usando como fonte de aquecimento

uma placa cerâmica, observaram largas distribuições de tamanho de aglomerados, com diâmetro mediano equivalente ($D_{50\%}$) igual a $12,50\mu\text{m}$. Comparando o valor obtido no nosso trabalho, de $5,8\mu\text{m}$, com o valor obtido por Costa et al⁽¹⁸⁾, pode-se dizer que houve grande influência da forma de aquecimento utilizada nas sínteses quanto ao tamanhos de aglomerados formados.

A Figura 3 ilustra a morfologia do pó, obtido por microscopia eletrônica de varredura (MEV), do catalisador ZnAl_2O_4 sintetizado por reação de combustão usando glicina como combustível.

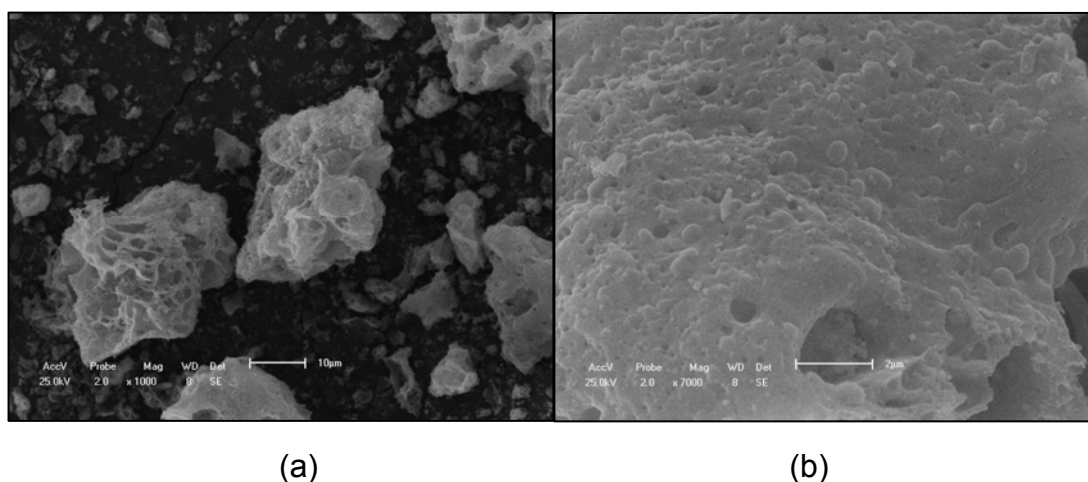


Figura 3 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da amostra ZnAl_2O_4 , usando a glicina como combustível: (a) aumento 1k e (b) aumento 7k.

Por meio da micrografia da Figura 3 (a), observa-se que o sistema estudado apresentou aglomerados na forma de grandes novelos, maiores que $10\mu\text{m}$, com presença de macroporos, que provavelmente se deve à grande quantidade de gases gerados durante a combustão. Destaca-se, na micrografia da Figura 3 (b), um macroporo com tamanho equivalente a $2\mu\text{m}$.

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho mostraram que:

- O método de síntese por reação de combustão em forno microondas, utilizado para obtenção do catalisador ZnAl_2O_4 , foi promissor, visto que foi possível gerar partículas com tamanho em escala nanométrica.

- O difratograma de raios-X do catalisador ZnAl_2O_4 , preparado usando glicina como combustível, revelou somente a presença da fase majoritária cúbica do espinélio, isso quer dizer que a amostra de ZnAl_2O_4 é monofásica.
- Os picos presentes no difratograma de raios-X mostra que o produto (pó) obtido é cristalino, apresentando tamanho médio de cristalito igual a 12 nm.
- O catalisador ZnAl_2O_4 apresenta uma distribuição de tamanho de aglomerados larga com tamanho de aglomerados de 5,8 μm .
- O sistema estudado é constituído de aglomerados na forma de grandes novelos, com presença de macroporos, que provavelmente se deve à grande quantidade de gases gerados durante a combustão.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq/MCT, pelo Fundo Setorial de Agronegócio (CT-Agronegócio) e pelo Fundo Setorial da Biotecnologia (CT-Biotecnologia) pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

1. TEIXEIRA, A. C. S. C.; GIUDICI, R. Deactivation of steam reforming catalysts by sintering: experiments and simulation. **Chem. Eng. Scien.**, v. 54, n.15-16, p.3609-3618, 1999.
2. PARK, Y. C.; OH, E. S.; RHEE, H. K. Characterization and Catalytic Activity of $\text{W}\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Catalyst for Hydrodenitrogenation of Pyridine. **Ind. Eng. Res.**, v. 36, n.12, p.5083–5089, 1997.
3. PHANI, A. R.; PASSACANTANDO M.; SANTUCCI, S. Synthesis and characterization of zinc aluminum oxide thin films by sol–gel technique. **Mater. Chem. Phys.**, v. 68, n.1-3, p. 66-71, 2001.
4. CHEN, Z.; SHI, E.; ZHENG, Y.; LI, W.; WU, N.; ZHONG, W. Synthesis of mono-dispersed ZnAl_2O_4 powders under hydrothermal conditions. **Mater. Lett.**, v. 56, n.4, p. 601- 605, 2002.
5. FUMO, D. A.; MORELLI, M. R.; SEGADÃES, A. M. Combustion synthesis of calcium aluminates. **Mater. Res. Bul.**, v. 31, n. 10, p. 1243-1255, 1996.
6. TOLEDO, J. A.; VALENZUELA, M. A.; BOSCH, P.; ARMENDÁRIZ, H.; MONTROYA, A.; NAVA, N.; VÁZQUEZ, A. Effect of Al^{3+} introduction into hydrothermally prepared ZnFe_2O_4 . **Appl. Catal. A: Gen.**, v. 198, n. p. 235-245, 2000.

7. PANDEY, R.; GALE, J. D.; SAMPATH, S. K.; RECIO, J. M. Atomistic Simulation Study of Spinel Oxides: Zinc Aluminate and Zinc Gallate. **J. Amer. Ceram. Soc.**, v. 82, n. 12, p. 3337-3341, 1999.
8. WRZYSZCZ, J.; ZAWADZKI, M.; TRZECIAK, A. M.; ZIÓKOWSKI, J. J. Rhodium complexes supported on zinc aluminate spinel as catalysts for hydroformylation and hydrogenation: preparation and activity. **J. Catal. Molec. A: Chem.**, vol. 189, n. 2, p. 203-210, 2002.
9. VALENZUELA, M. A.; AGUILAR, G.; BOSCH, P.; AMENDARIZ, H.; SALAS, P.; MONTOYA, A. Effect of calcium addition on zinc aluminate spinel. **Catal. Lett.**, v.15, n. 1-2, p. 179-188, 1992.
10. VALENZUELA, M. A.; JACOBS, J. P.; BOSCH, P.; REIJNE, S.; ZAPATA, B.; BRONGERSMA, H. H. The influence of the preparation method on the surface structure of ZnAl_2O_4 . **Appl. Catal. A: General**, v. 148, n. 2, p. 315-324, 1997.
11. MINGOS, D. M. P.; BAGHURST, D. R. Tilden Lecture. Applications of microwave dielectric heating effects to synthetic problems in chemistry. **Chem. Soc. Rev.**, v. 20, n. 1, p. 1-47, 1991.
12. CADDICK, S. Microwave assisted organic reactions. **Tetrahedron**, v. 51, n. 38, p. 10403-10432, 1995.
13. VARMA, R. S. Solvent-free organic syntheses. Using supported reagents and microwave irradiation. **Green Chem.**, v. 1, n. 1, p. 43-55, 1999.
14. LINK, G.; FEHER, L.; THUMM, M.; RITZHAUPT-KLEISSL, H. J.; BÖHME, R.; WEISENBURGER, A. Sintering of advanced ceramics using a 30-GHz, 10-kW, CW industrial gyrotron. **IEEE Trans. on Plasma Sci.**, v. 27, n. 2, p. 547-554, 1999.
15. JAIN, S. R.; ADIGA, K. C.; VERNEKER, V. P. A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures. **Comb. Flame**, v. 40, p. 71-79, 1981.
16. KLUNG, H. P.; ALEXANDER, L. E. **X-ray diffraction procedures: For polycrystalline and amorphous materials**. New York: Wiley knowledge for generations, 1974.
17. VIANA, K. M. S.; DANTAS, B. B.; NOGUEIRA, N. A. S.; SASAKI, J. M.; FREITAS, N. L.; KIMINAMI, R. H. G. A.; COSTA, A. C. F. M. Influence of fuel in the synthesis of ZnAl_2O_4 catalytic supports by combustion reaction. **Submetido ao Mater. Sci. Forum**, 2010.

18. COSTA, A. C. F. M.; VIEIRA, D. A.; LULA, R. P. T.; KIMINAMI, R. H. G. A., GAMA, L. Influência da uréia e glicina na síntese por reação de combustão do suporte catalítico ZnAl_2O_4 . In: 17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, Paraná, 2006. **Anais do 17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais** 2006, p. 2339-2348. Disponível em: <http://www.metallum.com.br/17cbecimat/resumos/17cbecimat-113-014.pdf>. Acesso em: 24/04/2010.
19. WEI, X.; CHEN, D. Synthesis and characterization of nanosized zinc aluminate spinel by sol–gel technique. **Mater. Lett.**, v. 60, n. 6, p. 823-827, 2006.

SYNTHESIS OF CERAMIC CATALYST ZnAl_2O_4 IN MICROWAVE OVEN AND THEIR CHARACTERIZATION

ABSTRACT

Several synthesis methods have been used to obtain powders with nanometric particles, high purity and chemical homogeneity, among which stands out the synthesis by combustion reaction in a microwave oven. So, this work aims to synthesize the catalyst ZnAl_2O_4 by the method of combustion reaction in a microwave oven, using glycine fuel, and their structural and morphological characterization. The initial composition of the solution was based on the total valence of oxidants and reducers under the terms of the chemistry of propellants, using container as a vitreous silicacrucible. The powder was characterized by XRD, size distribution and SEM. The results showed the formation of majority crystalline phase and a broad size distribution of clusters, these being larger than 10 μm with the presence of macropores.

Key-words: ZnAl_2O_4 , combustion reaction, microwave, glycine.