

INFLUÊNCIA DO COMBUSTÍVEL NA SÍNTESE DE ÓXIDOS CATALISADORES NANOESTRUTURADOS

Zampiva, R. Y. S.; Panta, P. C.; Carlos, R. B.; Alves A. K.; Bergmann, C. P.
Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) – Laboratório de Cerâmicos
(LACER)

Av. Osvaldo Aranha, 99 sala 705C – Porto Alegre/RS 90035-190

E-mail para contato: rubiayoungsun@gmail.com

RESUMO

Dentre as técnicas para produção de óxidos catalisadores, a síntese por combustão contínua em solução (SCS) tem sido muito aplicada devido à possibilidade de produzir, a baixo custo, pós nanoestruturados altamente puros e homogêneos. Quanto menor o diâmetro das partículas, maior é a atividade do catalisador. Na SCS o tamanho do particulado produzido depende das variáveis do processo. Com o objetivo de formular a metodologia ideal para preparação de óxidos nanoestruturados destinados a catálise, foram estudadas a relação de concentração combustível-oxidante, e a utilização de glicina e de polietileno glicol peso molecular 200 (PEG 200) como combustíveis na SCS de catalisadores a base de Ferro, Magnésio e Molibdênio. O produto da síntese foi caracterizado por DRX e MEV. Foram realizadas também análises granulométricas e de área superficial específica. Os resultados indicaram alta pureza do nanomaterial obtido para baixas concentrações de combustível, e uma grande variação nos tamanhos das nanoestruturas conforme a concentração e o tipo de combustível utilizado.

Palavras-chave: Nanomateriais, catalisadores, combustíveis.

INTRODUÇÃO

Ao longo dos últimos anos a nanociência tem se tornado foco de pesquisa nas mais diversas áreas de desenvolvimento devido às diferentes propriedades dos materiais evidenciadas em escala nanométrica. Por exemplo, alguns materiais, quando nanoestruturados, são excepcionalmente resistentes, duros e

dúcteis a altas temperaturas. Características estas, controladas pelo tamanho, composição e morfologia do material ⁽¹⁾. Dentre estes nanomateriais um grupo que vem despertando grande interesse é o dos catalisadores nanoestruturados, dimensionados entre 1 e 100 nm. Esses catalisadores apresentam grande eficiência, pois a superfície das partículas está em maior disponibilidade para realizar a catálise. Quanto menor o diâmetro das partículas, maior é o número de átomos expostos na superfície. Assim como o diâmetro, a pureza e a homogeneidade do catalisador são de fundamental importância para o rendimento das reações as quais é empregado ⁽¹⁾.

Na produção de óxidos catalisadores, a técnica de SCS tem sido cada vez mais aplicada devido à possibilidade de produzir, a baixo custo, pós nanoestruturados altamente puros e homogêneos. ⁽²⁾

A SCS compõe-se basicamente da combinação entre seus reagentes em meio aquoso, utilizando um agente complexante (combustível), tal como ácido cítrico ⁽³⁾; ácido oxálico; tetraformol de trisazina ^(4,5); glicina ^(6,7); uréia ⁽⁸⁾; entre outros, e agentes oxidantes (usualmente nitratos metálicos), cujos íons são responsáveis pela oxidação do combustível. ⁽⁹⁾ A mistura é aquecida entre 150°-200°C até sofrer a ignição auto-sustentável em uma rápida reação de combustão que pode chegar a mais de 1700°C ⁽¹⁰⁾, formando ao final do processo um produto sólido freqüentemente cristalino e desaglomerado ⁽¹¹⁾.

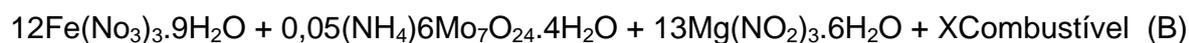
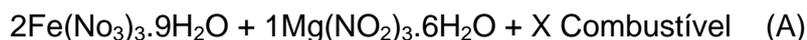
A alta exotermia resultante da reação entre o nitrato do metal de transição e o combustível permite, se desejado, a incorporação de íons de impurezas ou dopantes no catalisador. A distribuição dos dopantes ao longo do material hospedeiro é uniforme devido à mistura atômica dos reagentes na solução inicial. O tamanho nanométrico dos dopantes (1-2 átomo %) altera drasticamente as propriedades do catalisador. ⁽²⁾

Controla-se o tamanho das partículas produzidas na SCS, utilizando-se combustíveis adequados em concentrações adequadas, controlando-se assim a natureza da combustão. Para cada reação combustível-oxidante varia-se a concentração do combustível. A relação estequiométrica nem sempre é a mais eficiente ⁽¹²⁾. Sendo assim, neste trabalho, com o objetivo de formular a metodologia ideal para preparação de óxidos nanoestruturados destinados a

catálise, foram estudadas a relação de concentração combustível-oxidante, e a utilização de glicina e de polietileno glicol com peso molecular 200 (PEG 200) como combustíveis na SCS de catalisadores a base de Ferro, Magnésio e Molibdênio.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para a produção dos catalisadores pela técnica de SCS foram utilizados como precursores: $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Merck), $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (Merck) e $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ (Synth), os quais foram aplicados de acordo com o balanço das equações (A) e (B) para produção do catalisador $MgFe_2O_4$ e do catalisador com agente dopante Fe-Mo/MgO respectivamente. Sendo alternado como combustível: Glicina ($C_2H_5NO_2$) e PEG 200 ($H(OCH_2CH_2)_nOH$).



As diferentes proporções molares (X) comparadas neste trabalho estão dispostas na Tabela 1. A relação estequiométrica foi estabelecida pelo método da química dos propelentes ⁽¹³⁾.

Tabela 1: Composição e proporção X dos combustíveis utilizados na SCS dos catalisadores.

Catalisador	Combustível	Proporção	X (Mols)
$MgFe_2O_4$	Glicina (glic)	Concentrado (con)	6,444
		Estequiométrico (est)	4,444
		Deficiente (def)	2,444
	Polietileno Glicol (peg)	Concentrado (con)	6,000
		Estequiométrico (est)	4,000
		Deficiente (def)	2,000
Fe-Mo/MgO	Glicina (glic)	Concentrado (con)	4,666
		Estequiométrico (est)	3,666
		Deficiente (def)	2,666
	Polietileno Glicol (peg)	Concentrado (con)	3,200
		Estequiométrico (est)	2,200
		Deficiente (def)	1,200

Os sais precursores foram dissolvidos individualmente e então misturados, de maneira a evitar a formação de precipitados insolúveis. A solução formada foi submetida a aquecimento e agitação durante aproximadamente 5 minutos. Ao atingir aproximadamente 60°C, foi adicionado o combustível, permanecendo ainda sob essa temperatura e agitação durante alguns minutos para uma perfeita homogeneização da mistura. As soluções foram levadas a um forno elétrico do tipo mufla (marca Sanchis), previamente aquecido a 400°C. Para todas as formulações, a auto-ignição ocorreu dentro de 10 a 15 minutos. As amostras foram resfriadas a temperatura ambiente e então submetidas a um processo de calcinação a 1100°C para a eliminação de resíduos do processo. O particulado final não passou por nenhuma etapa de peneiramento.

A identificação das fases dos produtos foi realizada por difração de raios x (DRX). Foram realizadas análises granulométricas e de área superficial específica para a caracterização do tamanho do particulado e a morfologia das amostras foi obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

RESULTADOS

MEV

As Figuras 1a, b e c apresentam imagens de microscopia eletrônica dos pós sintetizados com PEG e, as Figuras 1 d, e, f, dos pós sintetizados com Glicina. As micrografias das amostras obtidas por SCS apresentaram uma grande variação na morfologia e no tamanho das partículas. O catalisador Fe-Mo/MgO PEG apresentou um diâmetro de partículas padrão para as diferentes concentrações. Pode-se observar um tamanho médio em torno de 2,0 μm , conforme ilustram as Figuras 1 a, b e c. Observando-se a Figura 1 a e b há uma evidente dispersão das partículas. Por outro lado há uma inicial aglomeração observada na amostra da Figura 1c. O Fe-Mo/MgO Glic (fig. 1. d, e e f) apresentou uma morfologia completamente diferente da Fe-Mo/MgO PEG, com partículas pontiagudas e de grandes dimensões.

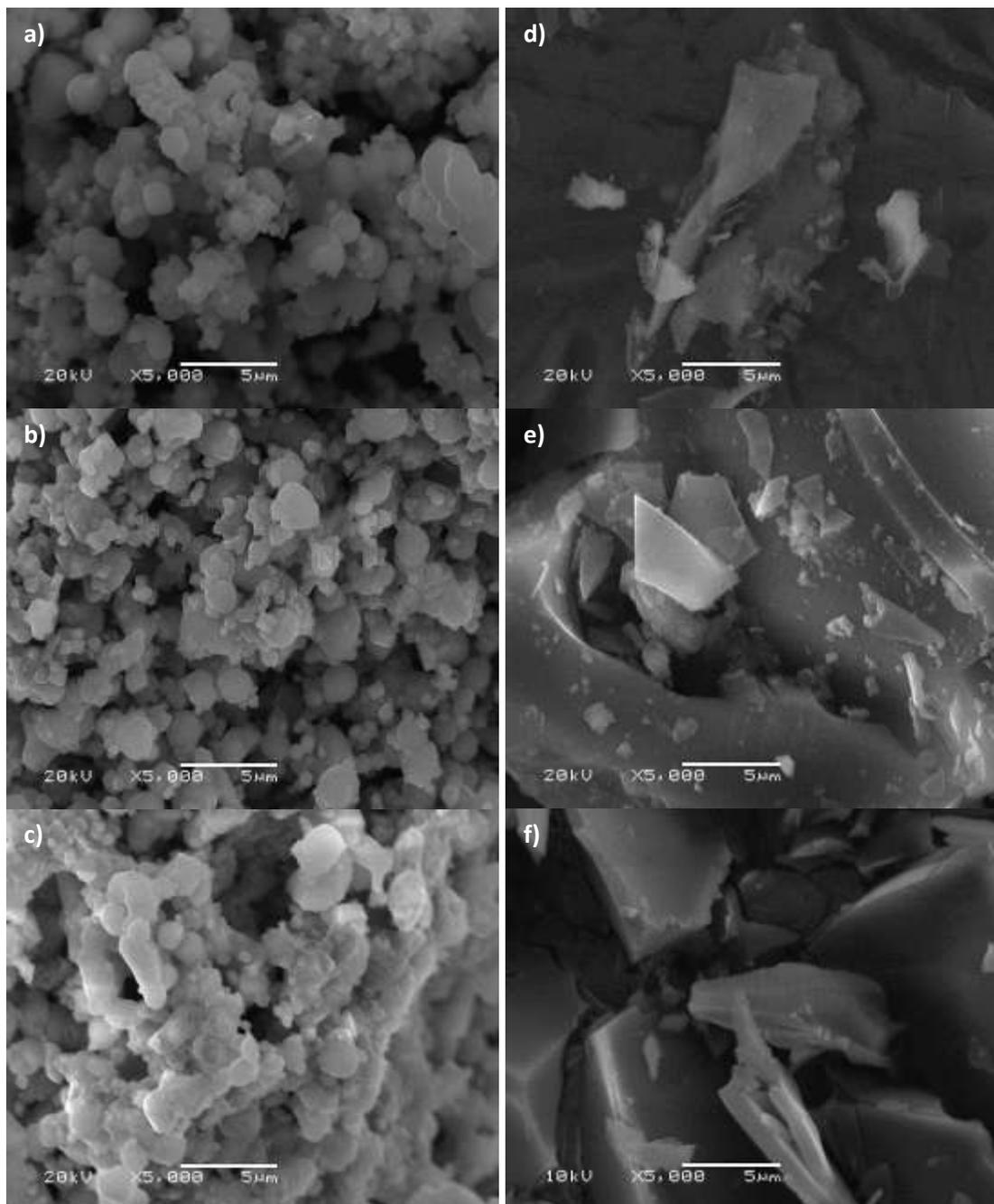


Figura 1. Micrografias das amostras: a) Fe-Mo/MgO PEG est b) Fe-Mo/MgO PEG con c) Fe-Mo/MgO PEG def d) Fe-Mo/MgO Glic est e) Fe-Mo/MgO Glic con f) Fe-Mo/MgO Glic def.

As amostras $MgFe_2O_4$ PEG (Fig. 2. a, b e c) apresentaram partículas esféricas, nanométricas (com diâmetro < 100 nm) formando grandes clusters em todas as concentrações. As amostras $MgFe_2O_4$ Glic (Fig. 2. d, e e f) mostraram homogeneidade no tamanho das partículas com cerca de 50 nm de diâmetro,

dispondo-se aglomeradas em todas as concentrações formando microestruturas porosas.

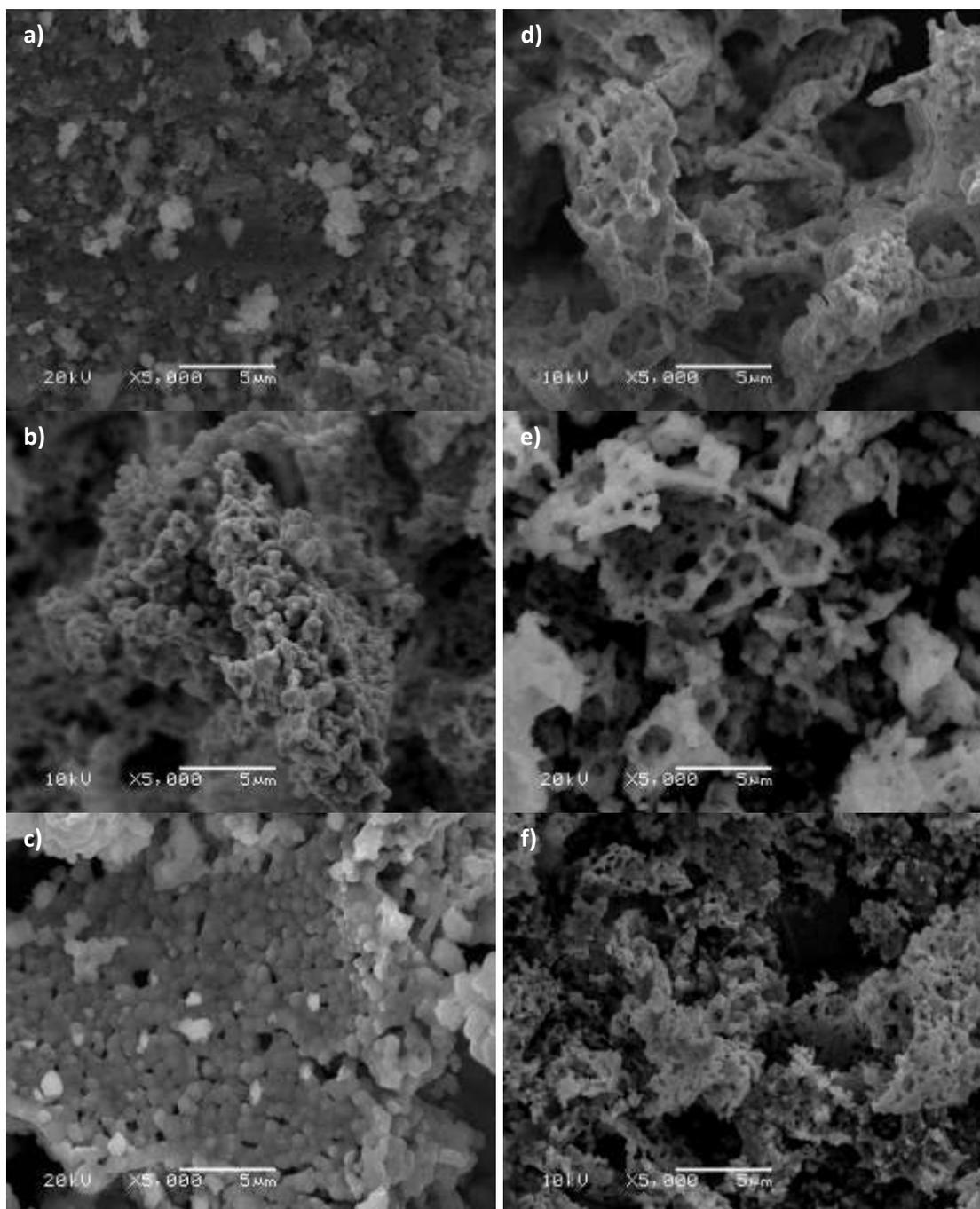


Figura 2. Micrografias das amostras: a) MgFe₂O₄ PEG est b) MgFe₂O₄ PEG con c) MgFe₂O₄ PEG def d) MgFe₂O₄ Glic est e) MgFe₂O₄ Glic con f) MgFe₂O₄ Glic def.

O fenômeno de agregação entre nanocristais, observado nas micrografias obtidas por MEV, pode ser atribuído ao crescimento por coalescimento dos

núcleos, resultando em partículas que tendem a se agregar, na direção de um estado de menor energia livre, pela redução de interfaces com o meio ⁽¹⁴⁾.

DRX

Os difratogramas das amostras de $MgFe_2O_4$ apresentaram os picos característicos do espinélio magnésioferrita, conforme apresentado na Figura 3. Estes resultados foram obtidos após o processo de calcinação das amostras a 1100 °C, corroborando com outras pesquisas (9).

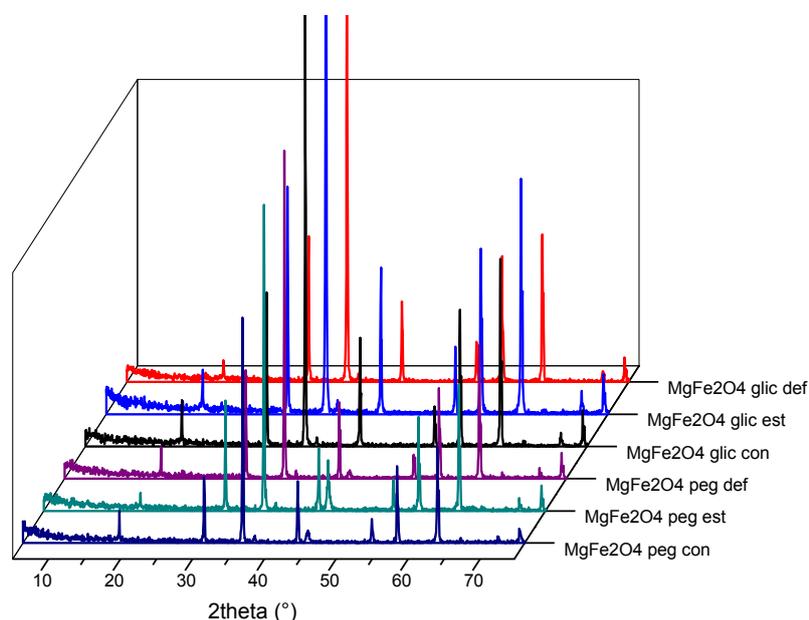


Figura 3. Difratograma do catalisador $MgFe_2O_4$ relacionando a estrutura cristalina formada na SCS variando a composição e as concentrações de combustível.

Conforme a Figura 4 foi possível observar que o processo de calcinação a 1100 °C não é eficiente para formar as fases do periclásio de MgO. Este dado corrobora com os resultados de microscopia eletrônica, que apresentaram uma área superficial maior que as outras amostras (clusters) e não um particulado comparável aos das amostras de espinélio de magnésioferrita. A amostra com baixa concentração de PEG (Fe-Mo/MgO PEG def), também não apresentou as fases do periclásio de MgO, devido a baixa energia liberada no processo de calcinação. Outro fator importante, que não foi possível observar nos difratogramas é a presença das fases de MoO. O óxido de molibdênio altera a estrutura do catalisador, pois possibilita a formação do óxido de magnésio ao

invés da redução magnésioferrita, deixando livres para a atividade catalítica o Fe e Mo, sendo o MgO o óxido de suporte para o catalisador, tornando assim mais estáveis as nanopartículas.

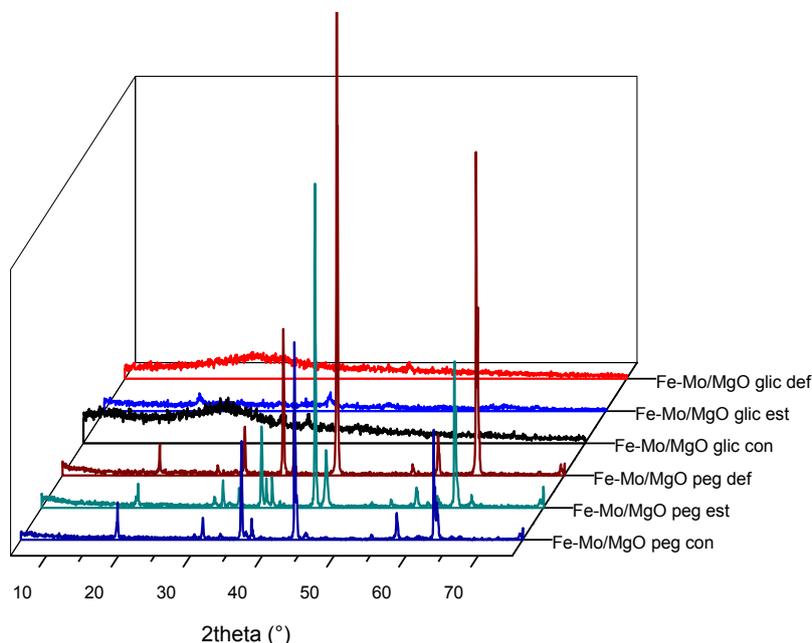


Figura 4. Difratoograma do catalisador Fe-Mo/MgO relacionando a estrutura cristalina formada na SCS variando a composição e as concentrações de combustível.

Granulometria

Os resultados de granulometria das amostras de espinélio de magnésio ferrita apresentaram diferentes tamanhos granulométricos conforme se alterou o combustível de calcinação, conforme a Figura 5. As amostras com diferentes concentrações de glicina obtiveram a menor granulometria, isto está relacionado a alta temperatura de combustão que este combustível atinge durante o processo de calcinação, corroborando com os resultados de difração de raios X.

As amostras de espinélio magnésioferrita calcinadas com PEG apresentaram um quantidade de grãos com granulometria acima de 10 μm muito superior a encontrada nas amostras calcinadas com glicina. A amostra deficiente em glicina foi a amostra que apresentou os menores valores de granulometria. A transição rápida entre os tamanhos – de valores muito pequenos desde algumas centenas de nanômetros até atingirem valores de 100 μm de diâmetro – de grão dos catalisadores obtidos é devido a forças de Van der Waals que forçam a

aglomeração dos grãos do catalisador calcinado. As amostras de periclásio de MgO calcinadas com PEG obtiveram platôs de distribuição de diâmetros dos grãos formados, conforme a Figura 6. As amostras de PEG concentrado e estequiométricos obtiveram as maiores quantidades de variação na distribuição do tamanho de diâmetros encontrados pela técnica de granulometria.

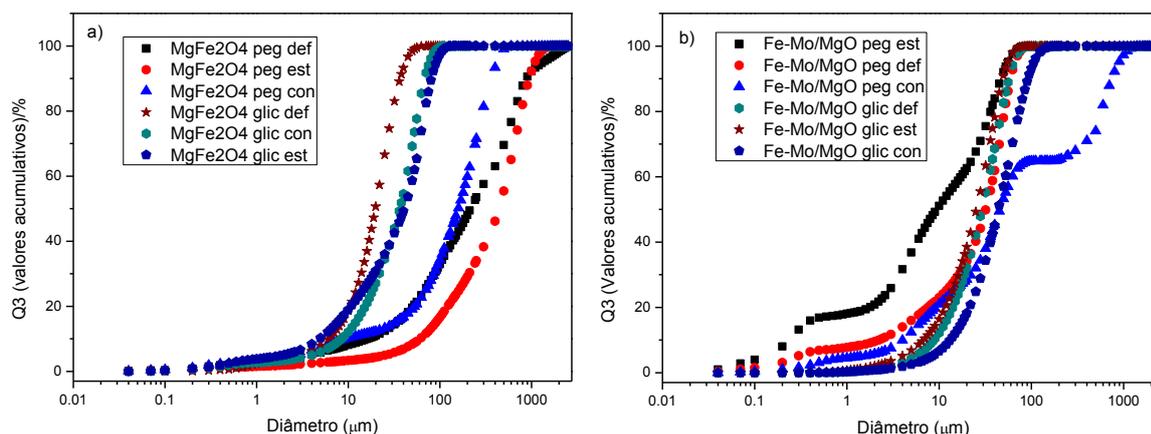


Figura 5. Granulometria das amostras de a) $MgFe_2O_4$ e b) $Fe-Mo/MgO$ com diferentes combustíveis de calcinação e diferentes concentrações. b)

Os catalisadores calcinados com glicina estão de acordo com os resultados de DRX em que se obteve uma amorfização da estrutura dos catalisadores, obtendo uma concentração de distribuição de tamanho de grãos muito pequena. A partir da análise de granulometria foi possível observar a obtenção de nanopartículas de óxidos catalisadores, corroborando com resultados encontrados por outros autores (9,12).

Análise da área superficial específica

De acordo com os resultados obtidos na Tabela 2 observa-se que a maior área superficial encontrada para o catalisador $Fe-Mo/MgO$ sendo usado como combustível PEG Deficiente, obtendo-se $29,7 \text{ m}^2/\text{g}$. A menor área superficial ($5,3 \text{ m}^2/\text{g}$) foi apresentada na utilização do PEG porém em alta concentração. O $MgFe_2O_4$ apresentou maior área específica utilizando Glicina em baixa concentração ($24,6 \text{ m}^2/\text{g}$) e a menor área específica para o PEG em proporção estequiométrica.

Tabela 2. Comportamento da área superficial do catalisador produzido em relação à variação da composição e proporção de combustível na síntese por SCS

Catalisador	Combustível	Proporção	Área Superficial m ² /g
MgFe ₂ O ₄	Glicina	Concentrado	13,149
		Estequiométrico	15,160
		Deficiente	24,650
	Polietileno Glicol	Concentrado	16,178
		Estequiométrico	4,579
		Deficiente	13,077
Fe-Mo/MgO	Glicina	Concentrado	7,500
		Estequiométrico	9,566
		Deficiente	13,329
	Polietileno Glicol	Concentrado	5,292
		Estequiométrico	5,757
		Deficiente	29,712

Ao analisar esta tabela pode-se inferir que na SCS na maioria das vezes a proporção que resulta numa maior área de atividade do catalisador não é a proporção estequiometria. A proporção varia grandemente de acordo com a composição do combustível e a sua relação combustível-oxidante.

CONCLUSÕES

De acordo com as caracterizações realizadas os óxidos catalisadores nanoestruturados foram obtidos com sucesso utilizando diferentes concentrações de glicina, indicando que em comparação com o PEG 200 a glicina apresentou maior eficiência na formação de partículas em nanoescala, sendo evidente a influencia da proporção de combustível na morfologia das nanoestruturas formadas.

AGRADECIMENTOS

À CAPES pelo apoio financeiro;
 Ao LACER - UFRGS pelo apoio no desenvolvimento desta pesquisa;
 Ao CME - UFRGS pelas micrografias.

REFERÊNCIAS

1. Rao, C.N.R., Muller, A., and Cheetham, A.K., Eds., *Chemistry of Nanomaterials*, Wiley-VCH, Weinheim, 2004.
2. M S HEGDE, T. RATTAN, S T ARUNA. *Chemistry of Combustion Synthesis: Properties and Applications Nanocrystalline Oxide Materials* K C Patil India: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.
3. Huang Y., Tang Y., Wang J., Chen Q. Synthesis of MgFe₂O₄ nanocrystallites under mild conditions. *Materials Chemistry and Physics*, Volume 97, 2006, p. 394-397.
4. Castro, S., Gayoso, M., Rodriguez, C. A Study of the Combustion Method to Prepare Fine Ferrite Particles. *Journal of Solid State Chemistry*, Volume 134, 1997, p. 227-231
5. Patil, C. K., Aruna, S. T., Mimani, T. Combustion synthesis: an update, *Current Opinion um Solid State and Materials Science*, Volume 6, 2002, p. 507-512
6. Kikukawa N., Takemori M., Nagano Y., Sugasawa M., Kobayashi S. Synthesis and magnetic properties of nanostructured spinel ferrites using a glycine-nitrate process, *Journal of Magnetism ans Magnetic Materials*, Volumd 284, 2004, p. 206-214.
7. Xue, H., Li, Z., Wang, X., Fu, X., Facile synthesis of nanocrystalline zinc ferrite via a self-propagating combustion method. *Materials Letters* Volume 61, 2007, p. 347-350
8. Satyanarayana, L., Reddy, K.M., Manorama, S.V. Nanosized spinel NiFe₂O₄: A novel material for the detection of liquefied petroleum gas in air. *Materials Chemistry and Physics*, Volume 82, 2003, p. 21-26.
9. Dalt, S. D. Síntese por combustão em solução de MgFe₂O₄ nanoestruturado utilizando anidrido maleico como combustível e sua caracterização estrutural magnética. Dissertação para obtenção do título de mestre em engenharia.
10. Dinka, P. Mukasyan, A.S. In situ preparation of oxide based supported catalysts by solution combustion synthesis. *Journal Physics and Chemistry B*, Volume 109, 2005, p. 21627-21633.
11. Sousa, V.C. Sagadães, A.M., Morelli, M.R., Kiminami, R.H.G.A. Combustion synthesized ZnO powders for varistor ceramics. *International Journal of Inorganic Materials*, Volume 1, 1999, p. 235-241.
12. LIMA, M. D. Síntese de nanotubos de carbono por deposição química de vapor catalisada: Correlação entre parâmetros de processo e características estruturais. Tese para obtenção do título de Doutor em engenharia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, Porto Alegre.

13. Jain SR, Adiga KC, Pai Vernekar VR, A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidiser mixtures, *Combust Flame* **40**: 71–79, 1981.

14. Toniolo J. C., Síntese de Pós de Alumina Nanocristalina por Combustão em Solução, Dissertação de Mestrado. Departamento de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2004.

INFLUENCE OF THE FUEL IN THE NANOSTRUCTURED CATALYZER OXIDES SYNTHESIS

ABSTRACT

Among the techniques used in catalysts production, the synthesis by continuous combustion in solution (SCS) has been increasingly applied due the possibility of producing, at low cost, highly pure and homogeneous nanostructured powders. The smaller the particle diameter, the greater the activity of the catalyst. In SCS, the size of the particles produced depends on the process variables. In order to formulate the optimal methodology for the preparation of nanostructured oxides for catalysis, it was studied the fuel-oxidant concentration ratio, and the use of glycine and polyethylene glycol with molecular weight 200 (PEG 200) as fuel in the SCS of Iron, Magnesium and Molybdenum based catalysts. The phase identification of the products was performed by x-ray diffraction (XRD). Particle size and surface area analysis were done to characterize the particles size and the samples morphology was obtained by scanning electron microscopy. Results indicated the formation of high purity nanomaterials obtained for low concentrations of fuel, and a wide variation in the nanostructures sizes depending on the concentration and type of fuel used.

Keywords: Nanomaterials, catalyzer, fuel.