

## INFLUÊNCIA DA URÉIA E GLICINA NA SÍNTESE POR REAÇÃO DE COMBUSTÃO DO SUPORTE CATALÍTICO $ZnAl_2O_4$

A. C. F. M. Costa<sup>1</sup>, D. A. Vieira<sup>1</sup>, R. P. T. Lula<sup>1</sup>, R. H. G. A. Kiminami<sup>2</sup>, L. Gama<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Campina Grande, Departamento de Engenharia de Materiais, Av. Aprígio Veloso, 882; Bodocongó, Campina Grande - PB Brasil.

<sup>2</sup>Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia de Materiais, São Carlos - SP, Brasil.

(anacristina@dema.ufcg.edu.br)

### RESUMO

*Nos dias atuais, a síntese por reação de combustão tem despertado um grande interesse pelos pesquisadores devido sua simplicidade e capacidade de sintetizar pós com características estruturais e morfológicas desejadas. Dentre os vários combustíveis possíveis para a reação de combustão, destaca-se a uréia  $CO(NH_2)_2$  e a glicina  $C_2H_5NO_2$ . Portanto, esse trabalho teve como objetivo, analisar a influência desses combustíveis na síntese do suporte catalítico  $ZnAl_2O_4$  e nas características morfológica e estrutural. Os produtos das reações foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), distribuição granulométrica, temperatura e tempo de chama de combustão. Os resultados comprovaram a dependência da reação de combustão com o tipo de combustível utilizado na síntese. O  $ZnAl_2O_4$  apresentou tamanho de cristalitos menores quando se utilizou a glicina (12 nm) bem como um menor tempo e temperatura de chama de combustão comprovando a influência do tipo de combustível utilizado na síntese e na morfologia do pó de  $ZnAl_2O_4$ .*

Palavras-chave: reação de combustão, aluminato de zinco, uréia, glicina

## INTRODUÇÃO

Desde 1980, atenção tem sido voltada para a preparação de pós na forma de óxidos monodispersos sub-micrométricos. Estes pós encontram aplicações na cerâmica industrial devido à elevada performance e requinte. O tempo e a temperatura de sinterização podem ser significativamente reduzidos em pós que apresentem uma estreita distribuição e pequeno tamanho de partícula <sup>(1)</sup>.

Os óxidos metálicos mistos do tipo espinélio são uma importante classe de materiais catalíticos mundialmente investigados em diferentes campos de aplicações. Desta forma, grande interesse tem sido focado em materiais com estrutura do tipo espinélio tais como aluminatos de magnésio, níquel, cálcio e zinco<sup>(1-5)</sup>. Eles são interessantes como catalisadores bem como transportadores para metais nobres substituindo alguns sistemas convencionais. Em anos recentes os aluminatos de magnésio têm sido desenvolvidos com o intuito de se encontrar uma boa relação entre remoção do SO<sub>x</sub> e a regeneração do catalisador <sup>(6)</sup>.

O aluminato de zinco (ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) é um óxido com estrutura típica do espinélio normal AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Estes pós encontram aplicações na cerâmica industrial devido a elevada performance e requinte. O aluminato de zinco é muito utilizado como catalisador, suporte catalítico <sup>(7, 8)</sup> e camadas ópticas <sup>(8, 9)</sup>. Esse material também é interessante como suporte de catalisadores bi-metálicos Pt-Sn usados na dehidrogenação de alcanos e isomerização de ciclohexanos <sup>(10, 11)</sup>. É também ativo na síntese do metanol e na seletiva redução do NO<sub>x</sub>, especialmente com adição de cobre<sup>(13, 17, 18)</sup>. Aguilar-Rios e colaboradores <sup>(18, 20)</sup> mostraram que a platina (Pt) suportada no espinélio ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pode difundir na estrutura do aluminato de zinco e esse fato pode colaborar em uma distinta interação metal-suporte da platina no aluminato de zinco. Devido essas características mencionadas, o ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> passou a ser um material atrativo para atuar como suporte ou até mesmo como catalisador, substituindo sistemas já conhecidos e tradicionais como a alfa-alumina <sup>(9, 17, 19)</sup>.

As principais propriedades dos catalisadores são: atividade, seletividade, estabilidade, resistência mecânica e condutividade térmica. Estas propriedades estão intimamente relacionadas à sua composição e tecnologia de preparação <sup>(10)</sup>. Essas propriedades dependem, principalmente, da seleção entre os diversos materiais e dos métodos de preparação.

Diversos métodos de síntese têm sido utilizados para a obtenção de pós com partículas nanométricas de aluminato de zinco, dentre os quais podemos citar a

síntese hidrotérmica<sup>(11, 12)</sup>, coprecipitação<sup>(11)</sup> e sol-gel<sup>(13, 14)</sup>. Entre os métodos químicos, a síntese por reação de combustão destaca-se como uma técnica promissora.

O método de combustão é auto-sustentável após o início da reação e atinge altas temperaturas, que garantem a cristalização e formação de pós em curto período de tempo, com liberação de grande quantidade de gases, o que tende a minimizar o estado de aglomeração das partículas que se formam. Sendo assim considerado simples, o método de combustão não envolve muitas etapas e produz pós com elevado grau de pureza, homogeneidade química e quase sempre em escala nanométrica<sup>(4, 17, 18)</sup>.

Este trabalho mostra a síntese e caracterização do catalisador  $ZnAl_2O_4$ , obtido pelo método de reação de combustão utilizando dois combustíveis (uréia e glicina), observando a influência de cada combustível em sua síntese.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Para obtenção do catalisador os materiais utilizados para a mistura foram nitrato de alumínio  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (Synth), nitrato de zinco  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (VETEC), uréia  $CO(NH_2)_2$  (VETEC) e glicina ( $C_2H_2NO_2$ ) (Aldrich), todos de elevada pureza.

As soluções preparadas foram submetidas ao aquecimento diretamente em placa quente à temperatura de aproximadamente 480°C até a auto-ignição ocorrer (combustão). Para a obtenção do catalisador usou-se na síntese um recipiente do tipo cadinho de sílica vítrea. Os pós resultantes na estrutura de flocos porosos foram transferidos para uma mufla pré-aquecida a 500°C, na qual permaneceram por 10 min para eliminação de voláteis que poderiam estar ainda presentes. Os produtos finais foram então desaglomerados em almofariz, passados em peneira com malha #325 (abertura de 45 µm) e submetidos a caracterização.

Os pós resultantes caracterizados por: difração de raios X em um difratômetro da Shimadzu (modelo 6000, radiação CuK) para identificação das fases formadas e também para o cálculo do tamanho de cristalito e parâmetro de rede da cela unitária. O tamanho de cristalito médio foi calculado a partir do alargamento do pico da reflexão basal de raios-X ( $d_{311}$ ) por meio da deconvolução do pico de difração secundário do silício policristalino (utilizado como padrão), usando-se a equação de Scherrer<sup>(15)</sup>. Os parâmetros de rede foram obtidos através da rotina DICVOL91 for Windows, disponível no pacote de programas FullProff<sup>(16)</sup>. A distribuição

granulométrica foi realizada com os pós obtidos desaglomerados em malha 325 (abertura de 45  $\mu\text{m}$ ), dispersos em água deionizada com ultra-som durante 5 minutos, e, em seguida, analisados pelo método de sedimentação de partículas em uma fase líquida usando a equação de Stokes. Foi utilizado um Granulômetro CILAS modelo 1064 LD do Departamento de Engenharia de Materiais da UFCG.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 1 mostra a temperatura de reação do catalisador em função do tempo de reação medido a cada 1 minuto. Observa-se que para ambos combustíveis utilizados na reação de obtenção do suporte catalítico  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , a temperatura da reação cresce linearmente com pequenas variações de temperatura, isto ocorre devido a desidratação dos nitratos mais os combustíveis. Em 3 minutos de reação, dá-se início a liberação dos gases e observa-se uma elevação acentuada da viscosidade. Por volta de 4 minutos temos aproximadamente a temperatura de ignição, a partir daí a temperatura cresce acentuadamente até atingir a temperatura máxima de combustão. Para o combustível, glicina observa-se que a temperatura de ignição e a temperatura máxima de combustão são próximas e atingiu a temperatura máxima de 573°C em torno de 5 minutos de reação. Para a uréia observamos um crescimento brusco bastante acentuado entre a temperatura de ignição e a temperatura máxima de combustão atingindo o valor 740°C.

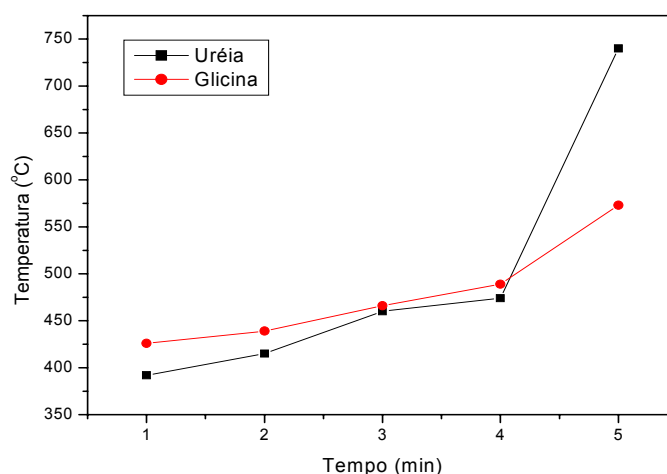


Figura 1 - Temperatura versus tempo de reação para o catalisador  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , utilizando uréia ou glicina como combustível.

O tempo de chama de combustão medido no momento que se inicia a chama até o final em que a chama cessa foi de 22 segundos e 16 segundos para os combustíveis uréia e glicina, respectivamente. Isto mostra que houve a uréia além de fornecer maior energia térmica, passa mais tempo de exposição queimando naquela temperatura, levando assim a produtos com características finais bastante diferenciados quando comparado com a glicina. Experimentalmente, também foi observado durante as sínteses que as reações realizadas utilizando a glicina gerava menos gases do que a utilizando a uréia.

A Figura 2 mostra o difratograma de raios-X do pó  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  obtidos usando-se os dois combustíveis. Por meio do difratograma observou-se a formação da fase majoritária cristalina cúbica espinélio  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  (JCPDF 05-0669). Foi observado também a presença de traços de segunda fase  $\text{ZnO}$  (JCPDF 36-1451) no sistema  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  estudado com ambos combustíveis. Por ambos difratogramas podemos também observar um alargamento nos picos de reflexões basais do espinélio e comparando os difratogramas obtidos com uréia e glicina, observa-se que o difratograma de raios-X obtido para o aluminato de zinco com glicina apresentou picos de reflexões basais mais alargado, o que é um grande indicativo da característica mais nanométrica do pó obtido com este combustível.

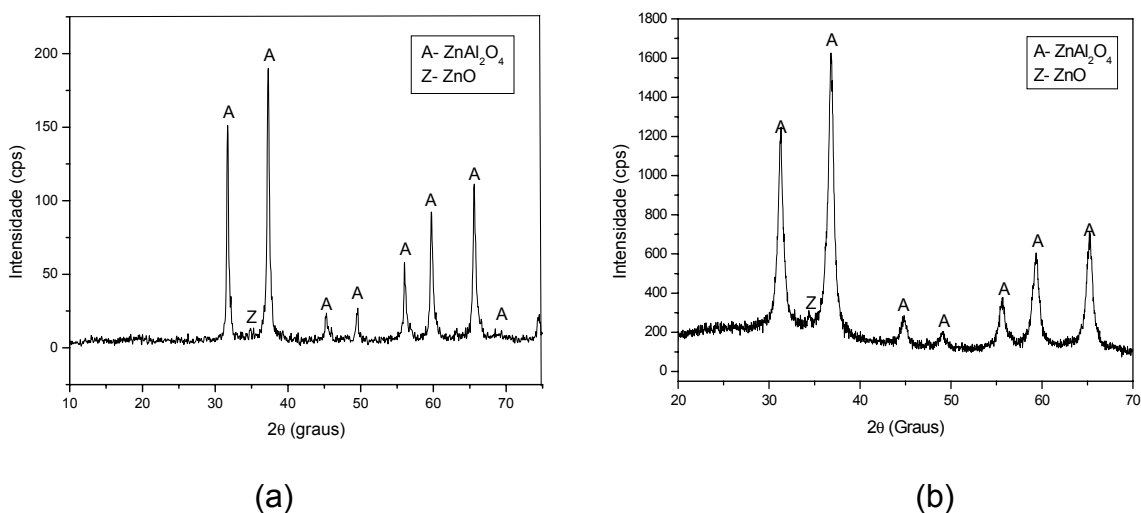


Figura 2 - Difratogramas de raios-X do catalisador  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  preparados por reação de combustão utilizando: (a) uréia e (b) glicina, como combustível.

As partículas primárias dos pós cerâmicos com tamanho inferior a  $1\mu\text{m}$  tendem facilmente a se aglomerarem. Estes aglomerados, ou partículas secundárias podem ser classificadas como duros (pré-sinterizados formados por ligações fortes) ou moles ligadas fracamente por forças de Van der Waals, facilmente

desaglomeradas <sup>(21)</sup>. Entretanto, a obtenção de partículas nanométricas é essencial para o controle de microestruturas mais finas e com menor porosidade <sup>(22)</sup>. A Figura 3 mostra valores de diâmetro esférico equivalente em função da massa cumulativa, para os suportes obtidos utilizando os combustíveis uréia e glicina. Estes valores sugerem a formação de aglomerados de partículas. As curvas do suporte obtidas com ambos os combustíveis apresentaram uma distribuição larga de tamanho médio (50%) de aglomerados. Porém comparando ambas as curvas os suportes preparados com o combustível uréia resultaram em uma distribuição menos larga quando comparado com os suportes obtidos com a glicina, no entanto apresentou um maior tamanho médio de aglomerados. Isto se deu em função da maior temperatura de combustão obtida com o combustível uréia.

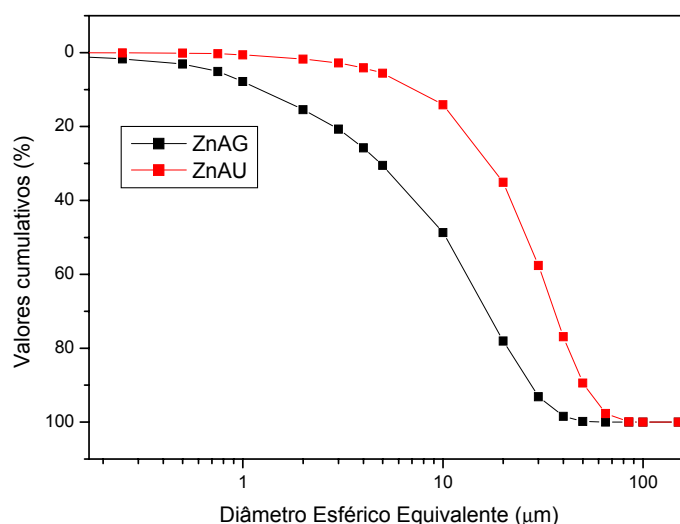


Figura 3 - Distribuição granulométrica para os suportes ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> obtidos via reação de combustão utilizando uréia e glicina como combustíveis.

A Tabela I apresenta os resultados do tamanho dos cristalitos, parâmetros de rede determinados a partir do difratograma de raios-X e tamanho médio de aglomerados determinados a partir das curvas de distribuição granulométrica para os catalisadores preparados usando uréia e glicina como combustíveis.

Tabela I – Tamanho de Cristalitos e Parâmetros de Rede

Combustível	Tamanho de Cristalitos** [nm]	Parâmetro de Rede Experimental (a=b=c= Å)	Diâmetro médio ( $\mu\text{m}$ )
Uréia	23,00	8,0862	28.22
Glicina	12,00	8,0786	12.50

\*  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  (gahnite)  $\Rightarrow$  JCPDF N<sup>o</sup>. 05-0669 (a = b = c = 8,0848 Å);

Por meio da Tabela, podemos observar que os pós obtidos com a uréia apresentaram maior tamanho de cristal e maior tamanho médio de aglomerados quando comparado com os pós obtidos com a glicina. O que é explicado pela maior temperatura e maior tempo de chama de combustão gerado durante a síntese com a uréia para este tipo de fase espinélio. Quanto ao parâmetro de rede, podemos observar que os pós preparados com ambos combustíveis mostraram valores semelhantes aos valores teóricos, o que indica que não houve distorção na rede do espinélio cúbico.

## CONCLUSÃO

Os resultados obtidos neste estudo demonstram que:

- O suporte catalítico  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  preparado usando a glicina resultou em menor tempo e menor temperatura máxima da chama de combustão, quando comparado ao suporte preparado com a uréia.
- Os difratogramas de raios-X revelaram a presença da fase majoritária cúbica do espinélio e traços de segunda fase identificada como ZnO e tamanho de cristal de 12 e 23 nm para os suportes preparados usando glicina e uréia, respectivamente.
- Os difratogramas de raios-X para os suportes sintetizados com a glicina apresentam maior alargamento dos picos de reflexões basais, indicando a característica mais nanométrica deste suporte.

- O suporte catalítico  $ZnAl_2O_4$  preparado usando a glicina resultou em um menor tamanho médio de aglomerado quando comparado com o suporte preparado com a uréia.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Rede de Catalise Norte/Nordeste – RECAT e ao CNPq pelo apoio financeiro.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Chen Z., Shi E., Zhing Y., **Mater. Lett.** 56 (2002) 601-605.
- [2] Areán C. O., Mentrut M. P., López A. J. L., Parra J. B. **Physicochemical and Engineering Aspects** 180 (2001) 253-258.
- [3] Wrzyszez J., Zawadzki M., Trawezynski **J. Appl. Cataly. A: General** 210 (2001) 263-269.
- [4] Mimani T., **Alloys J. Comp.** 315 (2001) 123-128.
- [5] Fumo D. A., Morelli M. R., Segadães A. M., **Mater. Res. Bull.** 31 (1996) 1243.
- [6] Yoo J. S., Bhattacharyya A. A., Radlowski C. A., **Ind. Eng. Chem. Red** 30 (1991) 1444.
- [7]. Teixeira, A. C. S. C.; Giudici, R.; **Chem. Eng. Sci.** (1999), 54, 3609.
- [8]. Yong, C. P.; Eun, S.; Hyun, K. R.; **Industrial Engineering Research** (1997), 37, 5083.
- [9]. Phani R., Passacantando M., Santucci S., **Mater. Chem. Phys.** 68 (2001) 66-71.
- [10] Figueiredo, I. L. E. Ribeiro, F. **Catálise Heterogênea**, Fundação Calouste Gulbenkian, (1987).
- [11] Pandey R., Gale J. D., Sampath S. K., Recio J. M., **J. Am. Ceram. Soc.** 82, 12 (1999) 3337.
- [12] Wrzyszcz J., Zawadzki M., Trzeciak A. M., M., **J. Cataly. A: Chemical** 189, 2 (2002) 203-210.
- [13] Marion M. C., Garbowski E., Priment M., **J. Chem. Soc.**, Faraday Trans. 11 (1991) 1795.

- [14] Valenzuela M. A., Aguilar G., Bosch P., Amendáriz H., Salas P., Montoya A., **Cat. Lett.** 15 (1992) 179.
- [15] Klung H., and Alexander L., in **"X-ray diffraction procedures"**, Wiley, New York, EUA, (1962), p. 491.
- [16] Louer D., Roisnel T., **DICVOL91 For Windows**, Laboratoire de Cristalochimie, Université de Rennes I, Campus de Beaulieu, France, 1993.
- [17]. Costa A. C. F. M., Tortella E., Morelli M. R, e Kiminami R. H. G. A., **J. Mater. Syn. Proc.** (2002) 86-92.
- [18]. Hetting G. F., Worl H., Weiter H. H., Anorg Z., **Allg. Chem.** 283 (1956) 207.
- [19]. Zawadzki M., Mista W., Kepinski L.; **Vacuum** 63 (2001) 291-296.
- [20]. G. Aguilar-RíosM. A. ValenzuelaH. Armendariz, P. Salas and J. M. DomínguezD. R. Acostal. Schifter; **Applied Catalysis A: General**, Volume 90, Issue 1, 21 October 1992, p 25-34.
- [21] Lange, F. F.; Rockwell International Science Center, **Am. Ceram. Soc.** 67. p. 83-89, (1989).
- [22] Zhang, H. Ma, Z.; Zhou, J.; Yue, Z.; li, L.; Gui, Z., **J. Magn. Magn. Mater.** 213, p 304-308, (2000).

## INFLUENCE OF THE UREA AND GLICINE IN THE SYNTHESIS BY COMBUSTION REACTION OF THE $ZnAl_2O_4$ CATALYTIC SUPPORT

### ABSTRACT

In the current days, the combustion reaction synthesis has been awaking a great interest by the researchers due your simplicity and capacity of synthesizing powders with wished structural and morphologic characteristics. Among the several possible fuels by combustion reaction, stands out the urea  $CO(NH_2)_2$  and glicine  $C_2H_5NO_2$ . Therefore, that work had as objective, to analyze the influence of those fuels in the synthesis of the  $ZnAl_2O_4$  catalytic support and in the morphologic and structural characteristic. The reactions products were characterized by X-ray diffraction, granulometric distribution, temperature and time of combustion flame. The results proved the dependence of the combustion reaction with the type fuel used in the synthesis.  $ZnAl_2O_4$  presented crystallite size smaller when the glicina was used (12

nm) as well as a time and temperature combustion flame minor proving the influence of the kind fuel used in the synthesis and in the morphology of the  $ZnAl_2O_4$  powder.

Key-words : combustion reaction; zinc aluminate; urea; glicine