

## **SÍNTESE DO SUPORTE CATALÍTICO $ZnAl_2O_4$ VIA REAÇÃO DE COMBUSTÃO USANDO GLICINA COMO COMBUSTÍVEL**

Elvia Leal, [elvialeal@gmail.com](mailto:elvialeal@gmail.com)<sup>1</sup>

Bruno Brito Dantas, [bruno\\_brito3@hotmail.com](mailto:bruno_brito3@hotmail.com)<sup>1</sup>

Daniela Costa Barbosa, [danielacostaufal@hotmail.com](mailto:danielacostaufal@hotmail.com)<sup>2</sup>

Simoni Margareti Plentz Meneghetti, [smpm@qui.ufal.br](mailto:smpm@qui.ufal.br)<sup>2</sup>

Ruth Herta G. A. Kiminami, [ruth@power.ufscar.br](mailto:ruth@power.ufscar.br)<sup>3</sup>

Ana Cristina Figueiredo Melo Costa, [anacristina@dema.ufcg.edu.br](mailto:anacristina@dema.ufcg.edu.br)<sup>1</sup>

Hélio de Lucena Lira, [helio@dema.ufcg.edu.br](mailto:helio@dema.ufcg.edu.br)<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais – UFCG, Av. Aprígio Veloso - 882, Bodocongó, 58109-970, Campina Grande - PB, Brasil.

<sup>2</sup>Departamento de Química – UFAL, Campus AC Simões, Tabuleiro dos Martins, 57072970, Maceió – AL, Brasil.

<sup>3</sup>Departamento de Engenharia de Materiais – UFSC, Rod. Washington Luiz, km 235, 13565-905, São Carlos – SP, Brasil.

**Resumo:** O aluminato de zinco ( $ZnAl_2O_4$ ) é um óxido com estrutura típica do espinélio normal  $AB_2O_4$  e vem se mostrando interessante para aplicações catalíticas, como em processos de craqueamento e em sínteses de alcoóis e biodieseis. Dentre os diferentes métodos de síntese utilizados na obtenção de  $ZnAl_2O_4$  com partículas nanométricas, a reação de combustão destaca-se como técnica promissora, por ser um método auto-sustentável e que permite atingir temperaturas que garantam a cristalização e formação de fase num curto período de tempo. Desta forma, este trabalho propõe sintetizar  $ZnAl_2O_4$  via reação de combustão, usando uma mufla como fonte de aquecimento, pré-aquecida a 500 °C, e utilizando como precursores os nitratos de zinco e alumínio, além da glicina ( $C_2H_5NO_2$ ) como agente redutor. Estes foram preparados de acordo com a teoria dos propelentes e explosivos, onde usando um cadinho de sílica vítrea, foram colocados no forno mufla. Durante a síntese foram medidos os parâmetros tempo e temperatura da chama de combustão. Após a síntese, os pós foram caracterizados quanto à sua estrutura e morfologia através das seguintes técnicas: DRX, adsorção/dessorção de nitrogênio por BET/BJH, distribuição granulométrica e MEV. Os resultados mostraram que o tempo e a temperatura da chama de combustão alcançados durante a síntese foram de 14 segundos e 915 °C, respectivamente, que levaram à formação da fase majoritária  $ZnAl_2O_4$  e traços da fase secundária ZnO. Também foi observado um tamanho de cristalito de 14,7 nm. A amostra apresentou perfil de isoterma do tipo IV e loop de histerese do tipo H2, típicos de um material mesoporoso, com diâmetro de poro de 3,84 nm e área superficial de 28,7 m<sup>2</sup>/g. A morfologia resultante mostrou a formação de aglomerados irregulares, com partículas pré-sinterizadas, presença de macroporos e uma larga distribuição de aglomerados, com diâmetro mediano ( $D_{50\%}$ ) de 10,41 µm.

**Palavras-chave:** Aluminato de zinco, glicina, reação de combustão, caracterização.

### **1. INTRODUÇÃO**

O aluminato de zinco ( $ZnAl_2O_4$ ) é um óxido com estrutura típica do espinélio, com fórmula geral  $AB_2O_4$ , onde A representa o cátion metálico bivalente  $Zn^{2+}$  que ocupa os sítios tetraédricos, e B representa o cátion trivalente  $Al^{3+}$  que ocupa os sítios octaédricos do cristal de empacotamento cúbico. O  $ZnAl_2O_4$  apresenta uma combinação única de propriedades atrativas, tais como alta estabilidade térmica, boa difusão e ductilidade (Singh et al., 2008). Em virtude disso, o  $ZnAl_2O_4$  vem sendo largamente utilizado como cerâmicas, em aplicações catalíticas (Wrzyszc et al., 2001; Le Peltier et al., 1997), como em processos de craqueamento, sínteses de alcoóis e biodieseis, e também, como materiais eletrônicos (Strek et al., 1998; Roesky et al., 1999).

Recentemente, este material vem sendo objeto de grande pesquisa, dando relevância ao seu modo de preparo e as suas propriedades. O método convencional de síntese de estruturas de espinélios  $AB_2O_4$  é a reação de estado sólido entre óxidos metálicos (Sampath & Cordado, 1998). Porém, nos últimos anos, processos químicos por via úmida, tais como co-precipitação (Valenzuela et al., 1992), sol-gel (Valenzuela et al., 1997), técnicas de microemulsão (Giannakas et al., 2003) e método hidrotermal (Yang et al., 2004) têm sido usados para sintetizar pós de  $ZnAl_2O_4$ . Chen et al.

(2002), por exemplo, preparou pós monodispersos de  $ZnAl_2O_4$  através do método hidrotermal a  $260^\circ C$  por 20h. Estas técnicas de produção, na maioria das vezes, envolvem longo tempo de processamento e elevada temperatura de calcinação (Fernández Colinas & Otero Areán, 1994). No caso do processo sol-gel, o método não é considerado viável devido aos onerosos precursores metalorgânicos envolvidos e por envolver pós-tratamentos térmicos. Entre as várias técnicas usadas para preparação deste material, há também o processo de reação de combustão, o qual vem se mostrando eficaz na obtenção de nanopartículas de óxidos metálicos (Costa et al., 2007 e Zhang & Stangle, 1994).

A síntese por reação de combustão é um método que tem se apresentado eficaz na produção de pós com tamanho de partículas nanométricas, elevada área superficial e alto grau de pureza na maioria dos sistemas monofásicos estudados, e que normalmente gera produtos com estruturas e composições desejadas, devido à elevada homogeneidade favorecida pela solubilidade dos sais em água (Kiminami et al., 2000). É um método fácil, seguro, rápido, de baixo consumo de energia e que possibilita a reprodução de pós cerâmicos em escala semi-piloto (Costa et al., 2007, Zhang & Stangle, 1994 e Kiminami et al., 2000).

Com relação ao tipo de combustível usado na síntese de combustão, pode-se dizer que um bom combustível deve reagir não violentamente, produzir gases não tóxicos, agir como um complexante para cátions metálicos e, principalmente, ter viabilidade comercial (Toniolo et al., 2005). A glicina, portanto, foi o combustível escolhido para este estudo, por apresentar além das características já citadas, vantagens como: ser um combustível que não precisa ser sintetizado como os demais combustíveis e por conseguir gerar elevadas temperaturas, as quais são necessárias para a formação das fases desejadas nos produtos finais.

Neste contexto, este trabalho mostra a síntese e caracterização dos pós de  $ZnAl_2O_4$  obtidos por reação de combustão, utilizando glicina como combustível e a mufla como fonte de aquecimento. A estrutura e morfologia dos pós produzidos foram investigadas.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

Para obtenção dos catalisadores de  $ZnAl_2O_4$  foram utilizados os seguintes materiais: nitrato de alumínio [ $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ], nitrato de zinco [ $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ] e glicina ( $C_2H_2NO_2$ ), todos de pureza 98% e, fornecidos pela VETEC. A proporção de cada reagente na mistura obedeceu à teoria dos propelentes e explosivos, sendo calculada de acordo com as valências dos elementos reativos, de modo a favorecer a relação estequiométrica oxidante/combustível,  $\Phi_e = 1$ , onde  $\Phi_e$  é o coeficiente estequiométrico elementar (Jain et al., 1981). A mistura foi colocada em um cadinho de sílica vítrea e, submetida a aquecimento em um forno tipo mufla modelo EDX 3000, pré-aquecido a uma temperatura de  $500^\circ C$ , onde ocorreu a ignição seguida da combustão. O produto resultante foi desaglomerado em almofariz e passados em peneira de malha #325 ( $45\mu m$ ). Durante a síntese foi medido os parâmetros tempo e temperatura da chama de combustão. A temperatura da chama foi medida com um pirômetro infravermelho de marca Raytek (RAYR3I  $\pm 2^\circ C$ ) e o tempo de chama com um cronômetro digital de marca StopWatch (Vitesse).

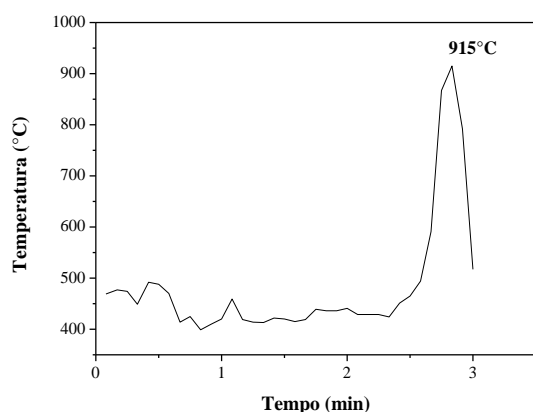
Os pós resultantes foram caracterizados por: difração de raios-X em um difratômetro da Shimadzu (modelo LAB 6000) com varredura na região de  $10$  a  $80^\circ 2\theta$ , radiação  $CuK\alpha$  ( $\lambda=1,5418\text{Å}$ ). Para identificação das fases utilizou-se o programa (Pmgr) da Shimadzu. O tamanho 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 óxido decério silício policristalino (utilizado como padrão) utilizando-se a equação de Scherrer (Klung & Alexander, 1962). A distribuição do tamanho de aglomerados foi determinada por meio de um Granulômetro de marca CILAS modelo 1064 LD. A medida de área superficial e a isoterma de adsorção/dessorção foram obtidas através da adsorção de nitrogênio, utilizando um porosímetro modelo Quantachrome NovaWin2. Para a análise dos resultados de área superficial foi utilizada a teoria desenvolvida por Brunauer, Emmet e Teller (BET). A partir desta técnica também foi determinado o tamanho médio da partícula por meio da Eq. 1, onde  $D_{BET}$  é o diâmetro esférico equivalente (nm),  $D$  é a densidade verdadeira ( $g/cm^3$ ) e  $S_{BET}$  é a área superficial ( $m^2/g$ ) (Reed, 1938). O volume de poro e o diâmetro de poro foram determinados pela teoria desenvolvida por Brunauer, Joyner e Halenda (BJH). A morfologia dos aglomerados de partículas das amostras de  $ZnAl_2O_4$  foi investigada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando um microscópio modelo XL30 FEG da Philips.

$$D_{BET} = \frac{6}{D \cdot S_{BET}} \quad (1)$$

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura (1) apresenta o comportamento da temperatura em função do tempo de reação medido durante a síntese do  $ZnAl_2O_4$  usando glicina como combustível na estequiometria. Observam-se oscilações de temperatura durante todo o tempo da reação, isto ocorre devido à desidratação dos nitratos mais o combustível, levando a uma grande liberação de gases e a uma elevação da viscosidade da mistura. Como esperado, a temperatura da chama de combustão aumenta substancialmente após a ignição, atingindo uma temperatura máxima de  $915^\circ C$  com duração de chama de 14 segundos. Também se observa uma rápida reação de síntese com tempo de reação de apenas 3 minutos. Singh et al. (2008) quando sintetizaram pós de  $ZnAl_2O_4$  via reação de combustão, usando uréia como combustível, também observaram uma grande liberação de gases, atingindo uma temperatura máxima maior do que a observada no presente estudo, chegando

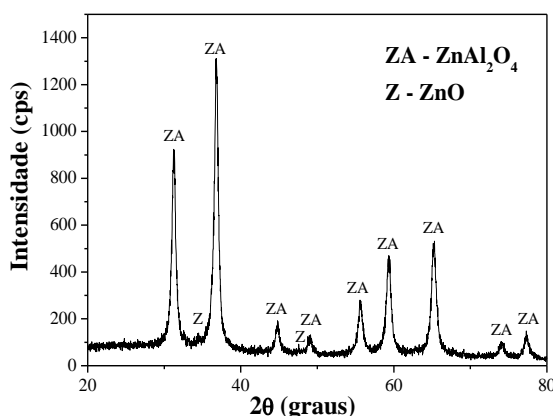
a um valor de aproximadamente 1500°C. Os autores também observaram valores maiores para o tempo de chama e tempo total da reação, cujos valores foram de aproximadamente 1 minuto e 5 minutos, respectivamente.



**Figura 1. Comportamento da temperatura em função do tempo de reação obtido durante a síntese de combustão do  $ZnAl_2O_4$ .**

A Figura (2) apresenta o difratograma de raios-X do espinélio  $ZnAl_2O_4$ . O espectro mostra a formação da fase majoritária cúbica do espinélio  $ZnAl_2O_4$  (ficha padrão JCPDS 05-0669) na forma do mineral guanina. Observou-se, também, a presença de pequenos traços da fase secundária de ZnO (ficha JCPDS 36-1451). Singh et al. (2008), entretanto, conseguiram obter pós monofásicos do espinélio  $ZnAl_2O_4$  via reação de combustão, usando como precursores os nitratos de zinco e alumínio, e a uréia como combustível. Wei & Chen (2006) sintetizaram nanopartículas de  $ZnAl_2O_4$  através do método sol-gel e avaliaram por padrões de DRX as amostras calcinadas por 5h às temperaturas de 500°C, 600°C e 700°C, observando que as amostras calcinadas a 500°C e 600°C apresentaram, assim como no nosso trabalho, a mistura de  $ZnAl_2O_4$  e ZnO, enquanto que a amostra calcinada a 700°C apresentou  $ZnAl_2O_4$  na forma monofásica. Isso mostra que pequenas alterações durante a síntese, como o próprio tipo de síntese, ou o tipo de precursor utilizado ou a temperatura de síntese, podem realmente influenciar no produto final obtido.

O tamanho médio de cristalito calculado usando o pico de reflexão mais intenso (311) situado a  $2\theta = 36,77^\circ$  foi de 14,7 nm. Wei & Chen (2006) 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 16,2 nm, valor este próximo ao observado neste estudo.



**Figura 2. Difratograma de raios-X do espinélio  $ZnAl_2O_4$  em estudo.**

A Figura (3) apresenta a curva dos valores de diâmetro esférico equivalente de aglomerados em função da massa cumulativa para o catalisador em estudo. A curva obtida sugere a formação de aglomerados de partículas com uma larga distribuição de tamanho, com tendência trimodal, e com tamanho mediano de aglomerados ( $D_{50\%}$ ) de 10,41  $\mu m$ . Costa et al. (2006) quando avaliaram a influência da glicina e da uréia na síntese por reação de combustão do suporte catalítico  $ZnAl_2O_4$ , usando como fonte de aquecimento uma placa (enquanto que no presente estudo foi utilizada uma mufla), observaram largas distribuições de tamanho de aglomerados, com diâmetros medianos equivalentes ( $D_{50\%}$ ) de 12,50 e 28,22  $\mu m$ , respectivamente. Comparando o nosso valor obtido de 10,41  $\mu m$  com o valor obtido pelos autores acima referente ao pó de  $ZnAl_2O_4$  sintetizado com glicina, cujo valor foi de 12,50  $\mu m$ , pode-se dizer que a forma de aquecimento utilizada nas sínteses, pouco influenciou nos tamanhos de aglomerados formados.

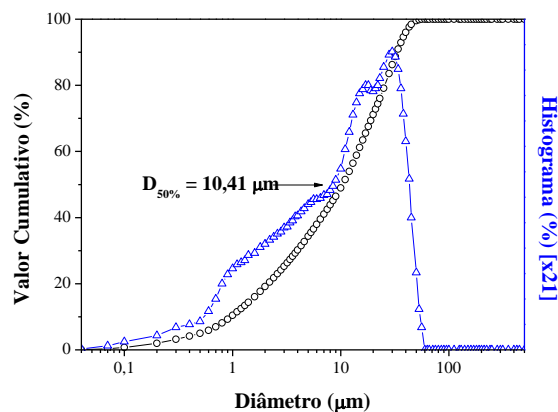


Figura 3. Distribuição granulométrica do catalisador  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ .

A Figura (4) mostra a morfologia do catalisador  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  sintetizado por reação de combustão usando glicina. As micrografias das Figuras (4a e 4b) mostram um aglomerado na forma de uma estrutura altamente porosa com diâmetro médio de aproximadamente 10  $\mu\text{m}$ , porém constituído por partículas fortemente interligadas com sinais de pré-sinterização. Observa-se também uma larga distribuição de poros, com tamanhos variando de 25 nm a 2,5  $\mu\text{m}$ . Esta grande presença de poros, e falta de uniformidade na sua distribuição, se deve provavelmente à dinâmica incontrolável do processo de combustão, o qual gera uma grande quantidade de gases. Analisando outra porção da amostra nas Figuras (4c e 4d), observa-se uma larga distribuição de aglomerados, com formas e tamanhos não uniformes, variando de 0,5  $\mu\text{m}$  a 4,5  $\mu\text{m}$ . Além disso, é observada a ausência de poros em certas áreas. Esta não-uniformidade na forma, de acordo com Singh et al. (2008), pode está relacionado com a não-uniformidade na distribuição da temperatura e do fluxo de massa na chama de combustão.

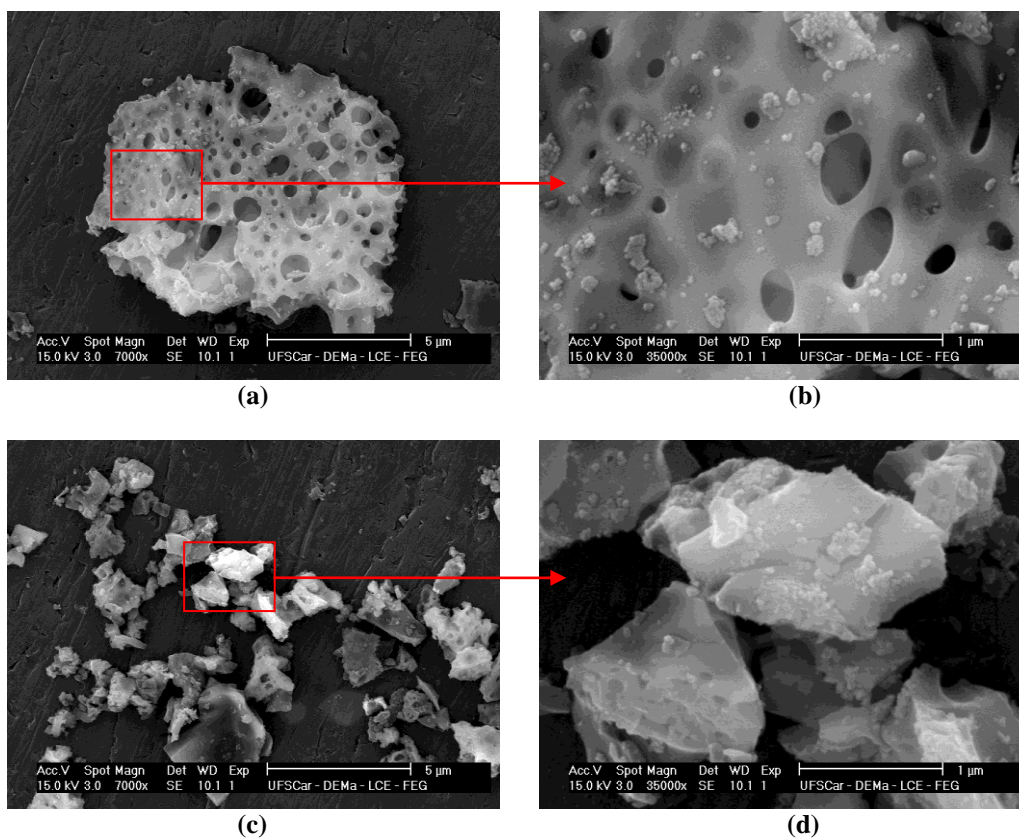


Figura 4. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura do catalisador  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ . (a) aumento 7k; (b) aumento 35k; (c) aumento 7k; (d) aumento 35k.

A Figura (5) apresenta o resultado da caracterização textural do catalisador  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , representado pela isoterma de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$  (Fig. 5a) e pela distribuição de poros usando o modelo BJH (Fig. 5b). Analisando a Figura 5a de acordo com a classificação da IUPAC (IUPAC, 1976), observa-se um perfil de isoterma do tipo IV, sugerindo uma

característica mesoporosa do material (poros com diâmetros variando de 2 a 50 nm), e um *loop* de histerese do tipo H2, que geralmente indica a formação de poros cilíndricos abertos e fechados com estrangulações, resultando numa morfologia irregular do tipo “garrafa” (Gregg & Sing, 1982). A análise de BET também permitiu determinar os valores de área superficial, tamanho de partícula, volume de poro e diâmetro de poro para o  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , cujos valores foram de  $28,7 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $45 \text{ nm}$ ,  $0,038 \text{ cm}^3/\text{g}$  e  $3,84 \text{ nm}$ , respectivamente. Zawadzki et al. (2009) sintetizaram  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  pelo método solvotermal usando como precursores o acetato de zinco, o isopropóxido de alumínio e o 1,4-butanodiol, e observaram através de análise textural uma isoterma de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$  semelhante a apresentada neste estudo, ou seja, também do tipo IV e com um bem desenvolvido *loop* de histerese do tipo H2, sugerindo um material com característica basicamente mesoporosa. Apesar desta semelhança, os autores também observaram uma área superficial, um volume de poro e um diâmetro de poro de  $133 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $0,18 \text{ cm}^3/\text{g}$  e  $4,8 \text{ nm}$ , respectivamente. Ou seja, valores de área superficial e de volume de poro bem superiores aos obtidos neste trabalho.

De acordo com a Figura 5b, observa-se uma curva de distribuição de poros bimodal, com um pequeno pico centrado a  $3,8 \text{ nm}$  e um pico maior localizado na faixa de  $4,3$  e  $18,8 \text{ nm}$  com máximo em  $8,7 \text{ nm}$ , o que confirma a característica mesoporosa do material. Singh et al. (2008) sintetizaram o espinélio  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  via reação de combustão, usando os precursores nitratos de zinco, nitrato de alumínio e a uréia, e fizeram uma análise textural, onde observaram um material de característica mesoporosa, com uma área superficial de  $32,9 \text{ m}^2/\text{g}$  e com uma distribuição de poros (BJH) monomodal concentrada na faixa entre  $2$  e  $16 \text{ nm}$ , e máximo em  $3,8 \text{ nm}$ . Os autores também observaram um diâmetro de poro de  $3,8 \text{ nm}$  e um volume de poro de  $0,045 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Isto mostra um resultado bem similar, quando comparado com o resultado em estudo.

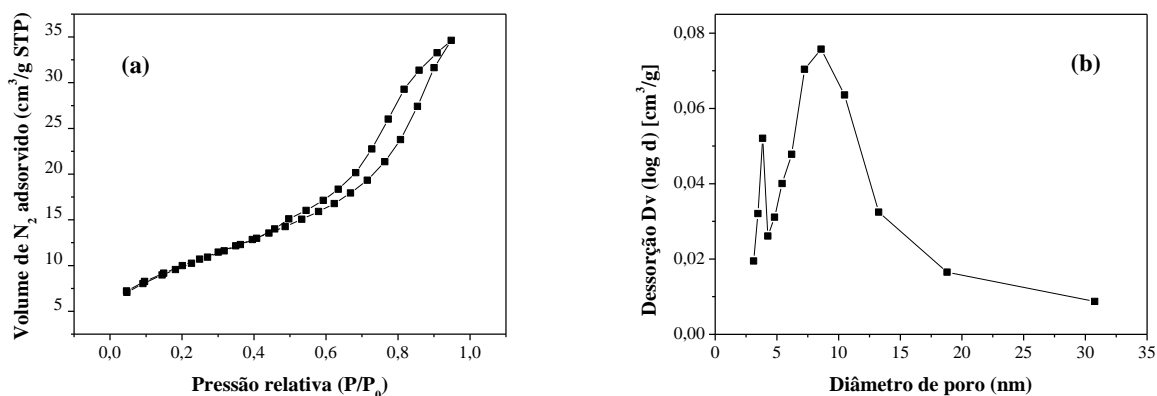


Figura 4: Análise textural do catalisador  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ . (a) Isotherma de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$ . (b) Distribuição de poros (BJH).

#### 4. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a RENAMI/CNPq, CNPq/Multi-usuários processo: (402561/2007-4), PROCAD/NF-CAPES, PRO-Engenharia-CAPES, CNPq e CAPES pelo apoio financeiro.

#### 5. CONCLUSÃO

De acordo com os resultados obtidos neste trabalho, podemos concluir que: a síntese por reação de combustão usando glicina como combustível, e a mufla como fonte de aquecimento, proporcionou uma temperatura máxima de combustão de  $915 \text{ }^\circ\text{C}$  e um tempo de duração de chama de 14 segundos, o que permitiu à formação do espinélio cúbico  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  com tamanho de cristalito de  $14,7 \text{ nm}$ . Os espectros de raios-X mostraram que além da fase majoritária  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , houve também a presença de traços da fase secundária  $\text{ZnO}$ . O catalisador apresentou um perfil de isoterma do tipo IV, caracterizando um material mesoporoso, e com e histerese do tipo H2, que indica a possível presença de uma morfologia irregular. Também foi observada uma distribuição bimodal de poros com tamanhos que confirmam a característica mesoporosa. Além disso, foi observada uma baixa área superficial, com valor de  $28,7 \text{ m}^2/\text{g}$ , e uma larga distribuição granulométrica com tamanho mediano de aglomerado de  $10,41 \text{ }\mu\text{m}$ , e com aspecto morfológico de aglomerados com tamanhos e formas irregulares, com partículas pré-sinterizadas e com uma larga distribuição de poros.

#### 6. REFERÊNCIAS

- Chen, Z., Shi, E., Zheng, Y., Li, W., Wu, N. and Zhong, W., 2002, “Synthesis of mono-dispersed  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  powders under hydrothermal conditions, Materials Letters, Vol. 56, pp. 601-605.
- Costa, A. C. F. M., Kiminami, R. H. G. A. and Morelli, M. R., 2007, “Combustion synthesis processing of nanoceramics”, In: Handbook of nanoceramics and their based nanodevices, Ed. American Scientific Publishers, 2007. No prelo.

- Costa, A.C.F.M., Vieira, D.A., Lula, R.P.T., Kiminami, R.H.G.A. and Gama, L., 2006, "Influência da uréia e glicina na síntese por reação de combustão do suporte catalítico  $ZnAl_2O_4$ ", Anais do 17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, PR, Brasil, pp. 2339-2348.
- Fernández Colinas, J. M. and Otero Areán, C., 1994, "Kinetics of solid-state spinel formation: effect of cation coordination preference", *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 109, pp. 43-46.
- Giannakas, A.E., Vaimakis, T.C., Ladavos, A.K., Trikalitis, P.N. and Pomonis, P.J., 2003, "Variation of surface properties and textural features of spinel  $ZnAl_2O_4$  and perovskite  $LaMnO_3$  nanoparticles prepared via CTAB-butanol-octane-nitrate salt microemulsions in the reverse and bicontinuous states", *Journal of Colloid Interface Science*, Vol. 259, pp. 244-253.
- Gregg, S.J. and Sing, K.S.W., 1982, "Adsorption, Surface and Porosity", 2ª Edition, Academic Press, London.
- Jain, S. R., Adiga, K. C. and Pai Verneker, V., 1981, "A new approach to thermo chemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixture", *Combustion and Flame*, Vol. 40, pp. 71-79.
- Kiminami, R.H.G.A., Morelli, M.R., Folz, D.C. and Clark, D.E., 2000, "Microwave synthesis of alumina powders" *Journal of the American Ceramic Society Bulletin*, Vol. 70, pp. 63-67.
- Klung, H. and Alexander, L., 1962, "X-ray diffraction procedures", Wiley, New York, EUA, pp.491.
- Le Peltier, F., Chaumette, P., Saussey, J., Bettahar, M.M. and Lavalley, J.C., 1997, "In-situ FT-IR spectroscopy and kinetic study of methanol synthesis from  $CO/H_2$  over  $ZnAl_2O_4$  and  $Cu-ZnAl_2O_4$  catalysts", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 122, pp.131-139.
- Reed, J.S., 1938, "Principles of ceramics processing, 2<sup>nd</sup> ed., pp. 127.
- Roesky, R., Weiguny, J., Bestgen, H. and Dingerdissen, U., 1999, "An improved synthesis method for indenenes and styrenes by use of a  $ZnO/Al_2O_3$  spinel catalyst", *Applied Catalysis A: General*, Vol. 176, pp. 213-220.
- Sampath, S.K. and Cordaro, J.F., 1998, "Optical properties of zinc aluminate, zinc gallate, and zinc aluminogallate spinels", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 81, pp. 649-654.
- Singh, V., Chakradhar, R.P.S., Rao, J.L. and Kim, D.-K., 2008, "Characterization, EPR and luminescence studies of  $ZnAl_2O_4:Mn$  phosphors", *Journal of Luminescence*, Vol. 128, pp. 394-402.
- Strek, W., Deren, P., Lukowiak, E., Nissen, B., Wrzyszc, J., Zawadzki, M. and Pershukevich, P., 1998, "Preparation and emission spectra of Eu(III) in nanostructured  $\gamma$ -alumina", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Vol. 54, pp. 2121-2124.
- Toniolo, J.C., Lima, M.D., Takimi, A.S. and Bergmann, C.P., 2005, "Synthesis of alumina powders by the glycine-nitrate combustion process", *Materials Research Bulletin*, Vol. 40, pp. 561-571.
- Valenzuela, M.A., Aguilar, G., Bosch, P., Armendariz, H., Salas, P. and Montoya, A., 1992, "Effect of calcium addition on zinc aluminate spinel", *Catalysis Letters*, Vol. 15, pp. 179-188.
- Valenzuela, M.A., Bosch, P., Aguilar-Ríos, G., Montoya, A. and Schifter, I., 1997, "Comparison between sol-gel, coprecipitation and mixing synthesis of  $ZnAl_2O_4$ ", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol. 8, pp. 107-110.
- Wei, X. and Chen, D., 2006, "Synthesis and characterization of nanosized zinc aluminate spinel by sol-gel technique", *Materials Letters*, Vol. 60, pp. 823-827.
- Wrzyszc, J., Zawadzki, M., Trawczynski, J., Grabowska, H. and Mista W., 2001, "Some catalytic properties of hydrothermally synthesised zinc aluminate spinel", *Applied Catalysis A: General*, Vol. 210, pp. 263-269.
- Yang, C.-C., Chen, S.-Y. and Cheng, S.-Y., 2004, "Synthesis and physical characteristics of  $ZnAl_2O_4$  nanocrystalline and  $ZnAl_2O_4/Eu$  core-shell structure via hydrothermal route", *Powder Technology*, Vol. 148, pp. 3-6.
- Zawadzki, M., Staszak, W., López-Suárez, F.E., Illán-Gómez, M.J. and Bueno-López, A., 2009, "Preparation, characterisation and catalytic performance for soot oxidation of copper-containing  $ZnAl_2O_4$  spinels", *Applied Catalysis A: General*, Vol. 371, pp. 92-98.
- Zhang, Y. and Stangle, Y. G. C., 1994, "Preparation of fine multicomponent oxide ceramic powder by a combustion synthesis process", *Journal Materials*, Vol. 9, pp. 1997-2004.

## 7. DIREITOS AUTORAIS

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo do material impresso incluído neste trabalho.

## SYNTHESIS OF $ZnAl_2O_4$ CATALYTIC SUPPORT VIA COMBUSTION REACTION USING GLYCINE AS FUEL

Elvia Leal, [elvialeal@gmail.com](mailto:elvialeal@gmail.com)<sup>1</sup>

Bruno Brito Dantas, [bruno\\_brito3@hotmail.com](mailto:bruno_brito3@hotmail.com)<sup>1</sup>

Daniela Costa Barbosa, [danielacostaufal@hotmail.com](mailto:danielacostaufal@hotmail.com)<sup>2</sup>

Simoni Margareti Plentz Meneghetti, [smpm@qui.ufal.br](mailto:smpm@qui.ufal.br)<sup>2</sup>

Ruth Herta G. A. Kiminami, [ruth@power.ufscar.br](mailto:ruth@power.ufscar.br)<sup>3</sup>

Ana Cristina Figueiredo Melo Costa, [anacristina@dema.ufcg.edu.br](mailto:anacristina@dema.ufcg.edu.br)<sup>1</sup>

Hélio de Lucena Lira, [helio@dema.ufcg.edu.br](mailto:helio@dema.ufcg.edu.br)<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais – UFCG, Av. Aprígio Veloso - 882, Bodocongó, 58109-970, Campina Grande - PB, Brasil.

<sup>2</sup>Departamento de Química – UFAL, Campus AC Simões, Tabuleiro dos Martins, 57072970, Maceió – AL, Brasil.

<sup>3</sup>Departamento de Engenharia de Materiais – UFSC, Rod. Washington Luiz, km 235, 13565-905, São Carlos – SP, Brasil.

**Abstract.** Zinc aluminate ( $ZnAl_2O_4$ ) is an oxide with typical structure of  $AB_2O_4$  normal spinel and has proved interesting for catalytic applications, such as cracking processes and synthesis of alcohols and biodiesels. Among the different synthesis methods used to obtain  $ZnAl_2O_4$  with nano-sized particles, combustion reaction stands out as a promising technique, because it is a self-sustaining method that allows reaching temperatures that ensure the crystallization and phase formation in short period of time. Therefore, this work proposes to synthesize  $ZnAl_2O_4$  via combustion reaction, using a muffle furnace as heating source, pre-heated to 500 °C, and using the precursors nitrates of zinc and aluminum as oxidants, and glycine ( $C_2H_5NO_2$ ) as reducing agent. These were prepared according to the propellants and explosives theory, where using a vitreous silica crucible, they were placed in muffle furnace. During the synthesis were measured the parameters of combustion flame time and temperature. After synthesis, the powders were characterized as to its structure and morphology through of the following technics: XRD, nitrogen absorption / desorption (BET / BJH), particle size distribution, and SEM. The results showed that flame time and temperature achieved during combustion synthesis were of 14 seconds and 915 °C, respectively, that led to the formation of  $ZnAl_2O_4$  as major phase and of ZnO as secondary phase. It was also observed a crystallite size of 14.7 nm. The powders showed type IV isotherm profile and hysteresis loop of type H2, typical of a mesoporous material, with pore diameter of 3,84 nm and surface area of 28,7 m<sup>2</sup>/ g. The resulting morphology showed the formation of irregular agglomerates, with pre-sintered particles, presence of macropores, and a wide distribution of agglomerates, with a median diameter ( $D_{50\%}$ ) of 10,41 μm.

**Keywords:** Zinc aluminate, glycine, combustion reaction, characterization.