

SÍNTESE DO CATALISADOR $ZnAl_2O_4$ USANDO ANILINA COMO COMBUSTÍVEL NA REAÇÃO DE COMBUSTÃO EM MICROONDAS

Juliana Pimentel Coutinho¹, juliana_pcoutinho@yahoo.com.br

Mirele Costa da Silva¹, lelinhatjg@hotmail.com

Élvia Leal¹, elvialeal@gmail.com

Ruth Herta Goldschmidt Aliaga Kiminami², ruth@power.ufscar.br

Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa¹, anacristina@dema.ufcg.edu.br

Normanda Lino de Freitas¹, normanda@dema.ufcg.edu.br

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, Rod. Washington Luiz, km 235, 13565-905, São Carlos - SP, Brasil.

Resumo: O desenvolvimento de catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel pela transesterificação de óleos e gorduras tem se tornado um grande desafio para os processos industriais. Sendo assim, 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. A utilização de microondas para processamento de cerâmicas vem ganhando a cada dia mais destaque e importância em virtude de uma série de vantagens frente às técnicas convencionais de aquecimento, tais como economia de energia, considerável redução do tempo de processamento, altas taxas de aquecimento e obtenção de microestruturas finas e uniformes. O aluminato de zinco ($ZnAl_2O_4$) é uma estrutura cerâmica que é muito utilizada como material de alta temperatura, catalisador, suporte catalítico, camada óptica e como uma rede hospedeira na fabricação de pigmentos. Desta forma, o aluminato de zinco passa a ser um importante promissor a catalisador, também, nas reações de produção de biodiesel. Assim, este trabalho tem como objetivo sintetizar o catalisador $ZnAl_2O_4$ pelo método de reação de combustão em forno microondas, utilizando, como agente redutor, o combustível anilina ($C_6H_5NH_2$), 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 resultante foi caracterizado por difração de raios-X, distribuição granulométrica e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados mostraram, por meio do difratograma obtido, a formação da fase cristalina majoritária cúbica do espinélio $ZnAl_2O_4$, foram observados, por meio das micrografias, aglomerados na forma de placas irregulares constituídas de partículas finas interligadas, além disso foi obtido uma distribuição de tamanho de aglomerados estreita através da análise granulométrica realizada.

Palavras-chave: $ZnAl_2O_4$, reação de combustão, catalisador, energia de microondas.

1. INTRODUÇÃO

O aluminato de zinco ($ZnAl_2O_4$) é um óxido, que ocorre naturalmente na forma de mineral gahnita, com estrutura do tipo espinélio normal na qual os íons Zn^{2+} ocupam os sítios tetraédricos e os íons Al^{3+} , os octaédricos. Os materiais com estrutura do tipo espinélio (AB_2O_4) possuem várias propriedades interessantes, como alta estabilidade térmica, resistência mecânica, inclusive em meios ácidos e alcalis, hidrofobicidade e baixa acidez de superfície. Por estas razões, conforme destaca Wei e Chen (2006), nos últimos anos, vem crescendo o número de estudos que fazem uso deste óxido como base para dispositivos magnéticos, pigmentos e catalisadores. Desta forma, o aluminato de zinco passa a ser um importante promissor a catalisador, também, nas reações de produção de biodiesel.

A crescente necessidade de aprimorar os processos de produção industrial, racionalizar as formas de utilização de energia e desenvolver métodos de obtenção de produtos que causem menor impacto ao meio ambiente fez com que catalisadores dos mais diversos tipos fossem estudados e desenvolvidos (Zaramaev, 1996). Entre eles, destacam-se os catalisadores heterogêneos, que vêm sendo bastante utilizados para a produção de biodiesel pela transesterificação de óleos e gorduras, como é o caso do $ZnAl_2O_4$.

Atualmente, vários métodos são utilizados na preparação de óxidos do tipo espinélio, como co-precipitação, síntese hidrotermal, precursores poliméricos, reação de combustão e o método cerâmico de mistura de óxidos metálicos convencional, sendo este último o método mais comum para a obtenção de pós de $ZnAl_2O_4$, o qual envolve reações no

estado sólido. Entretanto, Areán et al (2001) argumentam que, para atingir a completa reação nesse tipo de método são necessárias temperaturas da ordem de 1300 K ou até superior, sendo essa temperatura mantida por vários dias. Nestas condições, são obtidos materiais com baixa área superficial, na ordem de 1-5 m²/g. Sendo assim, novos métodos de síntese, de melhor desempenho, têm sido usados visando à obtenção de materiais nanométricos e nanoporosos com alta área superficial, entre eles a reação de combustão em forno microondas se destaca como uma técnica viável para preparação do ZnAl₂O₄.

O método de combustão é simples e utiliza uma reação química muito rápida e exotérmica para formar o material, além de ser auto-sustentável, o que quer dizer que o calor necessário para conduzir a reação é fornecido pela própria reação e não a partir de uma fonte externa. A síntese por reação de combustão atinge altas temperaturas, que garantem a cristalização, e formação de pós em um 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. Vários trabalhos, que envolvem a reação de combustão (Mimani, 2001; Costa et al, 2002), caracterizam-na como simples e vantajosa, pelo fato de não envolver muitas etapas e gerar produtos (pós) com elevado grau de pureza, homogeneidade química e, quase sempre, partículas com tamanho em escala nanométrica.

A aplicação da tecnologia de microondas, utilizada para o processamento e obtenção de materiais como ZnAl₂O₄, 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 (Mingos e Baghurst, 1991; Caddick, 1995; Varma, 1999), devido a uma série de novas aplicações industriais, simplicidade e baixo custo. Conforme destaca Link et al (1999), 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.

Com base nos aspectos mencionados acima, o presente trabalho tem como objetivo a síntese e caracterização do catalisador ZnAl₂O₄ via reação de combustão em forno microondas, utilizando como agente redutor o combustível anilina.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O catalisador ZnAl₂O₄ foi sintetizado por reação de combustão em forno microondas utilizando, como reagentes oxidantes e fonte dos cátions (Al³⁺ e Zn²⁺), os precursores metálicos nitrato de alumínio [Al(NO₃)₃. 9H₂O] e nitrato de zinco [Zn(NO₃)₂. 6H₂O], e como agente redutor, utilizou-se o combustível anilina (C₆H₅NH₂), todos de pureza 98%, fornecido 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 (Jain et al, 1981). Os reagentes foram misturados em um cadinho de sílica vítrea de 200ml e diluídos previamente numa placa cerâmica (~ 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).

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 CuK α ($\lambda=1,5418\text{\AA}$) 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 (Klung e Alexander, 1962). 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 ZnAl₂O₄, resultante da reação de combustão, foram analisados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) em um microscópio eletrônico de varredura, marca Philips, modelo XL30 FEG.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura (1) ilustra o difratograma de raios-X do catalisador ZnAl₂O₄, resultante da reação de combustão em forno microondas, utilizando anilina como combustível. Por meio do difratograma, observou-se a formação da fase cristalina majoritária cúbica do espinélio ZnAl₂O₄ (ficha padrão JCPDS 05-0669).

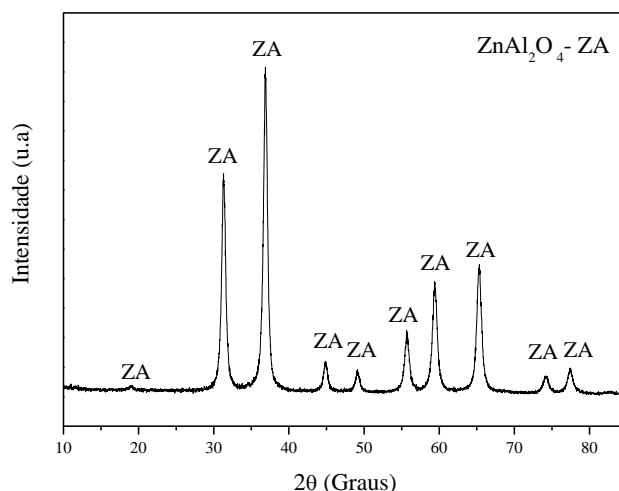


Figura 1. Difratograma de raios-X do catalisador ZnAl_2O_4 sintetizado por reação de combustão em forno microondas utilizando anilina como combustível.

De acordo com a Fig. (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 (2010) quando sintetizaram ZnAl_2O_4 via reação de combustão utilizando a anilina como combustível em um cadinho de sílica vítrea aquecidos numa placa cerâmica com temperatura máxima de 600°C também conseguiram obter pós monofásicos do espinélio ZnAl_2O_4 .

O tamanho médio de cristalito calculado usando a equação de Scherrer, referida por Klung e Alexander (1962), para a fase majoritária do ZnAl_2O_4 foi de 15,8 nm. Viana et al (2010) quando sintetizaram ZnAl_2O_4 , também calcularam o tamanho médio de cristalito, e observaram um valor de 40 nm, valor este 153% maior ao observado neste estudo. Wei e Chen (2006) quando sintetizaram ZnAl_2O_4 via sol-gel, também calcularam o tamanho médio de cristalito, e observaram um valor de 16,2 nm, valor este próximo ao observado neste trabalho.

A Figura (2) apresenta o resultado do diâmetro esférico equivalente de aglomerados em função da massa cumulativa para o catalisador de ZnAl_2O_4 , obtido por meio do método de síntese de combustão em forno microondas, utilizando anilina 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 $7,51\ \mu\text{m}$.

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 cerâmica, observaram largas distribuições de tamanho de aglomerados, com diâmetros medianos equivalentes ($D_{50\%}$) de 12,50 e $28,22\ \mu\text{m}$, respectivamente. Comparando o valor obtido no nosso trabalho de $7,51\ \mu\text{m}$ com o valor obtido por Costa et al (2006), pode-se dizer que houve grande influência da forma de aquecimento utilizada nas sínteses quanto aos tamanhos de aglomerados formados.

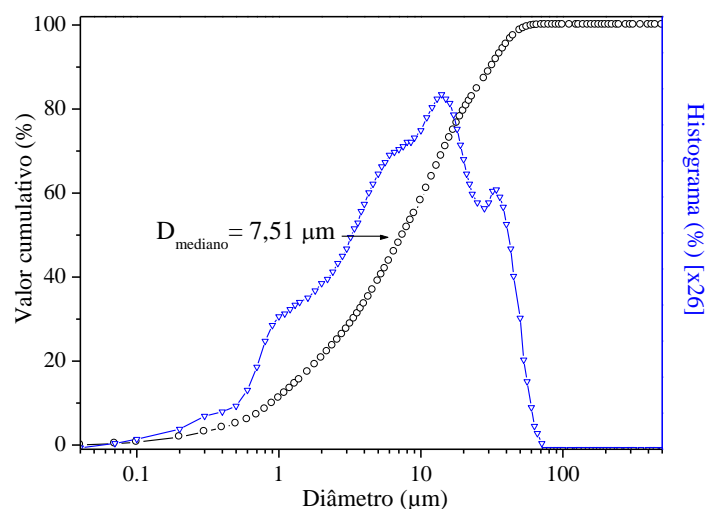


Figura 2. Distribuição granulométrica do catalisador ZnAl_2O_4 obtido por reação de combustão em forno microondas utilizando anilina como combustível.

A Figura (3) ilustra a morfologia dos pós obtidos por microscopia eletrônica de varredura (MEV) do catalisador $ZnAl_2O_4$ sintetizado por reação de combustão usando anilina como combustível. Por meio das micrografias, observa-se que o sistema estudado é constituído de uma larga distribuição de aglomerados, com forma irregular com formato de blocos irregulares, constituídas de nanopartículas finas sem porosidade interpartículas. A micrografia da Fig. 3 (c) apresenta partículas finas e esféricas e menores que 50 nm.

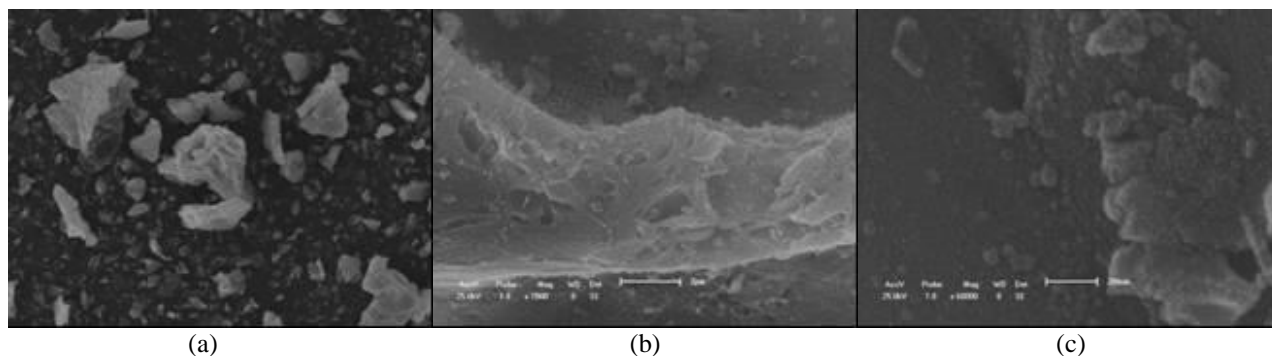


Figura 3. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da amostra $ZnAl_2O_4$, usando a anilina como combustível: (a) aumento 1k, (b) aumento 7k e (c) 60k.

4. 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 anilina como combustível, revelou somente a presença da fase majoritária cúbica do espinélio, isso quer dizer que a amostra de $ZnAl_2O_4$ em estudo é monofásica, com tamanho de cristalito de 15,83 nm.
- Os picos presentes no difratograma de raios-X mostra que o produto (pó) obtido é cristalino, apresentando tamanho médio de cristalito igual a 15,83 nm.
- O catalisador $ZnAl_2O_4$ apresenta uma distribuição de tamanho de aglomerados larga com tamanho de aglomerados de 7,51 μm .
- O sistema estudado é constituído de aglomerados na forma de placas irregulares, constituídas de nanopartículas finas sem porosidade interpartículas.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem as instituições de pesquisa CNPq e PROCAD/NF-CAPES pelo apoio financeiro.

6. REFERÊNCIAS

- Areán, C. O.; Mentrui, M. P.; López, A. J. L.; Parra, J. B., 2001, "High surface area nickel aluminate spinels prepared by a sol-gel method", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol.180, pp. 253-258.
- Caddick S., 1995, "Microwave assisted organic reactions", *Tetrahedron*, v. 51, pp. 10403-10432.
- 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.
- Costa, A. C. F. M., Tortella, E., Kaufman, M. J., Morelli, M. R., Kiminami, R. H. G. A., 2002, "Effect of heating conditions during combustion synthesis on the characteristics of $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ nanopowders", *Journal of Materials Science*, Vol. 37, N°17, pp. 3569-3572.
- Jain, S. R.; Adiga, K.C.; Verneker, V. P., 1981, "A new approach to thermochemical calculation of condensed fuel-oxidizer mixture", *Combustion and Flame*, v. 40, pp. 71-79.
- Klung, H. P.; Alexander, L. E., 1962, "X-ray diffraction procedures", Wiley, New York, EUA, p. 491.
- Link, G.; Feher, L.; Thumm, M.; Ritzhaupt-kleissl, H. J.; Böhme; R.; Weisenburger, A., 1999, "Sintering of advanced ceramics using a 30-GHz, 10-kW, CW industrialgyrotron", *IEEE Transactions on Plasma Sciences*, Vol. 27, ed. 2, 547 p.

- Mimani, T., 2001, "Instant synthesis of nanoscale spinel aluminates", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 315, pp. 123-128.
- Mingos, D. M. P.; Baghurst, D. R., 1991, "Tilden Lecture. Applications of microwave dielectric heating effects to synthetic problems in chemistry, Chemical Society Reviews, Vol. 20, pp. 1-47.
- 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 ZnAl₂O₄ catalytic supports by combustion reaction", submetido ao Materials Science Fórum.
- Varma, R. S., 1999, "Solvent-free organic syntheses . using supported reagents and microwave irradiation", Green Chemistry, Vol. 1, pp. 43-55.
- Wei, X.; Chen, D., 2006, "Synthesis and characterization of nanosized zinc aluminate spinel by sol-gel technique", Materials Letters, Vol. 60, pp. 823-827.
- Zaramaev, K. I., 1996, "Catalytic science and technology for environmental issues", Pure and Applied Chemistry, Vol. 68, Nº 2, pp. 357-366.

7. DIREITOS AUTORAIS

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

SYNTHESIS OF CATALYST ZnAl₂O₄ USING ANILINE AS FUEL COMBUSTION REACTION IN MICROWAVE

Juliana Pimentel Coutinho¹, juliana_pcoutinho@yahoo.com.br
Mirele Costa da Silva¹, lelinhatjg@hotmail.com
Élvia Leal¹, elvialeal@gmail.com
Ruth Herta Goldschmidt Aliaga Kiminami², ruth@power.ufscar.br
Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa¹, anacristina@dema.ufcg.edu.br
Normanda Lino de Freitas¹, normanda@dema.ufcg.edu.br

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, Rod. Washington Luiz, km 235, 13565-905, São Carlos - SP, Brasil.

Abstract: The development of heterogeneous catalysts for biodiesel production by transesterification of oils and fats has become a major challenge for industrial processes. Thus, several synthesis methods have been used to obtain powders with nano-sized particles, high purity and chemical homogeneity, among which stands out the synthesis by combustion reaction in the microwave. The use of microwave processing of ceramics is gaining ever more importance and prominence as a result of a number of advantages over conventional techniques heating, such as energy savings, considerable reduction of processing time, high rates of heating and obtain fine and uniform microstructures. The zinc aluminate (ZnAl₂O₄) is a ceramic structure that is widely used as material for high temperature, catalyst, support catalytic, and optical layer as a network host in the manufacture of pigments. Thus, the zinc aluminate becomes an important catalyst promising also in the reactions of biodiesel production. This paper aims to synthesize the catalyst ZnAl₂O₄ by the method of combustion reaction in a microwave oven, using as a reducing agent, the fuel aniline (C₆H₅NH₂), and their structural and morphological characterization. The initial solution was based on the valence of the total oxidizing and reducing reagents in accordance with the concepts of propellant chemistry, using container as a vitreous silicacrucible. The resulting powder was characterized by X-ray diffraction, size distribution and scanning electron microscopy. The results showed, through the diffractogram obtained, the crystalline phase of cubic spinel majority ZnAl₂O₄, were observed by means of micrographs, clusters in the form of irregular plates consisting of fine particles linked, was also obtained a size distribution of clusters close by sieve analysis performed.

Keywords: ZnAl₂O₄, combustion reaction, catalyst, microwave energy.