

## Catalisadores cerâmicos de $ZnAl_{2-x}Fe_xO_4$ : síntese de pós nanométricos e sua caracterização

### *(ZnAl<sub>2-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>4</sub> ceramic catalysts: synthesis and characterization of nanosize powders)*

R. P. T. Lula<sup>1</sup>, P. S. Melo<sup>1</sup>, B. S. Barros<sup>1</sup>, L. Gama<sup>1</sup>, W. A. Mariano<sup>2</sup>, R. H. G. A. Kiminam<sup>2</sup>, A. C. F. M. Costa<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande  
Campina Grande, PB, Brasil

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

#### Resumo

Nos últimos anos têm-se observado um crescente interesse na redução catalítica direta de  $SO_x$  para enxofre elementar por vários agentes redutores tais como CO, metano ou gases sintéticos. Os óxidos metálicos mistos são uma importante classe de materiais catalíticos mundialmente investigados em diferentes campos de aplicações. Nesse contexto este trabalho tem como objetivo a síntese por reação de combustão e a caracterização de catalisadores  $ZnAl_{2-x}Fe_xO_4$ ,  $x = 0,0/0,75/1,0/1,25/1,5/1,75$ . Os pós resultantes foram caracterizados por medidas de densidade, área superficial por adsorção gasosa pelo método BET, difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados mostram que foi possível obter pós monofásicos com tamanho de partículas nanométrico. O aumento da substituição dos íons de  $Al^{3+}$  por  $Fe^{3+}$  provocou uma elevação da área superficial e conseqüentemente uma diminuição do tamanho de partícula (82,74 - 30,94 nm). Desta forma os catalisadores com maior teor de  $Fe^{3+}$  são adequados para atuar na redução de gases de emissão provenientes da indústria petrolífera.

**Palavras-chave:** catalisadores cerâmicos, reação de combustão, redução de  $SO_x$ .

#### Abstract

In recent years, increasing interest has focused on direct catalytic  $SO_x$  reduction of elementary sulfur by several reducing agents such as CO, methane and synthetic gases. Mixed metallic oxides are an important class of catalytic materials investigated worldwide for application in a variety of fields. In this context, this work focused on the synthesis by combustion reaction and characterization of  $ZnAl_{2-x}Fe_xO_4$  catalysts,  $x = 0.0, 0.75, 1.0, 1.25, 1.5, \text{ and } 1.75$ . The resulting powders were characterized by their density and surface area measured by BET, X-ray diffraction and scanning electron microscopy. Our findings indicate that single phase powders comprised of nanosized particles were obtained. Increasing the amount of  $Fe^{3+}$  ions replacing  $Al^{3+}$  ions caused the surface area to increase, thereby reducing the particle size (82.74 - 30.94 nm). Hence, the catalysts with a greater  $Fe^{3+}$  content were found to perform well in reducing gas emissions from the oil industry.

**Keywords:** ceramic catalysts, combustion reaction,  $SO_x$  reduction.

## INTRODUÇÃO

Desde 1980, atenção tem sido voltada para a preparação de pós na forma de óxidos monodispersos sub-micrométricos. Estes pós encontram aplicações na indústria cerâmica 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 médio de partícula [1].

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 [1-5]. Eles são interessantes como catalisadores bem como transportadores para metais nobres substituindo alguns sistemas convencionais.

O aluminato de zinco ( $ZnAl_2O_4$ ) é um óxido com estrutura

típica do espinélio normal  $AB_2O_4$  que consiste de um arranjo de empacotamento fechado cfc de átomos de oxigênio, com dois sítios cristalograficamente não equivalentes tetraédricos (A) e octaédricos (B), onde A e B são íons bivalentes e trivalentes, respectivamente [6-9]. Este material é muito utilizado como material de alta temperatura [9], catalisadores, suportes catalíticos [10, 11], camadas ópticas [5, 11], e como uma rede hospedeira na fabricação de pigmentos [1, 5, 16]. Como material para catálise, o aluminato de zinco dopado com ferro é conhecido por ser um bom catalisador para a redução de gases do tipo buteno, butano e butadieno [3, 14-16], e também atua com alto grau de atividade na síntese do metanol e seletiva redução do  $SO_x$ , especialmente com adição do cobre [3], e na dehidrogenização de alcanos [18]. Este material é também de grande interesse como suportes para catalisadores bimetálicos de Pt-Sn usados na redução de gases  $SO_x$  com baixo peso molecular [3].

Uma das desvantagens do  $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$  para catálise é sua baixa área superficial e baixo volume de poros [3]. O método mais comum para a preparação deste material é o método cerâmico de mistura de óxidos convencional, o qual envolve reações no estado sólido de óxidos metálicos. Entretanto para atingir a completa reação são necessárias temperaturas de cerca de 1300 K ou até superior, sendo essa temperatura mantida por vários dias [2]. Sob estas condições, materiais com baixa área superficial, tipicamente cerca de 1-5  $\text{m}^2/\text{g}$  são obtidos [2]. Visando a obtenção de materiais com elevada área superficial, vários métodos de síntese química vêm sendo utilizados em escala de laboratório. Entre os vários métodos de síntese, podemos citar: síntese hidrotérmica [13-16], co-precipitação, sol-gel [17, 18] e síntese hidrotérmica [1, 3]. Entre os métodos químicos, a síntese por reação de combustão destaca-se como uma técnica de síntese promissora para a preparação de pós de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  dopados com ferro.

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, não envolve muitas etapas e produz pós com elevado grau de pureza, homogeneidade química e quase sempre partículas com tamanho em escala nanométricas [4, 7, 10]. Os materiais nanométricos são superiores, em muitas propriedades aos materiais micrométricos. Por exemplo, as nanopartículas de aluminato de zinco dopado com ferro são mais eficientes

na redução dos gases buteno, e no aumento da atividade catalítica [4]. Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo a preparação e caracterização do catalisador  $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$  por meio do processo de síntese por reação de combustão utilizando os nitratos metálicos como reagentes oxidantes e a uréia como agente redutor.

## MATERIAIS E MÉTODOS

A composição inicial da solução contendo os nitratos e a uréia foi baseada na valência total dos reagentes oxidantes e redutores usando os conceitos da química dos propelentes [21, 9, 10]. Carbono (4+), hidrogênio (1+), alumínio (3+), ferro (3+) e zinco (2+) foram considerados como elementos redutores. O oxigênio foi considerado como elemento oxidante com valência (2-) e a valência do nitrogênio foi considerada zero. As composições preparadas foram designadas por ZnA ( $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ), ZnA1 ( $\text{ZnAl}_{1,25}\text{Fe}_{0,75}\text{O}_4$ ), ZnA2 ( $\text{ZnAl}_{1,0}\text{Fe}_{1,0}\text{O}_4$ ), ZnA3 ( $\text{ZnAl}_{0,75}\text{Fe}_{1,25}\text{O}_4$ ), ZnA4 ( $\text{ZnAl}_{0,5}\text{Fe}_{1,5}\text{O}_4$ ) e ZnA5 ( $\text{ZnAl}_{0,25}\text{Fe}_{1,75}\text{O}_4$ ) de acordo com a concentração de ferro na estrutura  $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$  onde x assumiu valores 0/0,75/1,0/1,25/1,5/1,75 mol, respectivamente.

As soluções preparadas de acordo com as composições estequiométricas, foram misturadas em um becker tipo pirex e dissolvidas com cerca de 5 mL de água. Posteriormente, as soluções foram submetidas ao aquecimento diretamente em placa quente à temperatura de aproximadamente 480 °C até a auto-ignição ocorrer

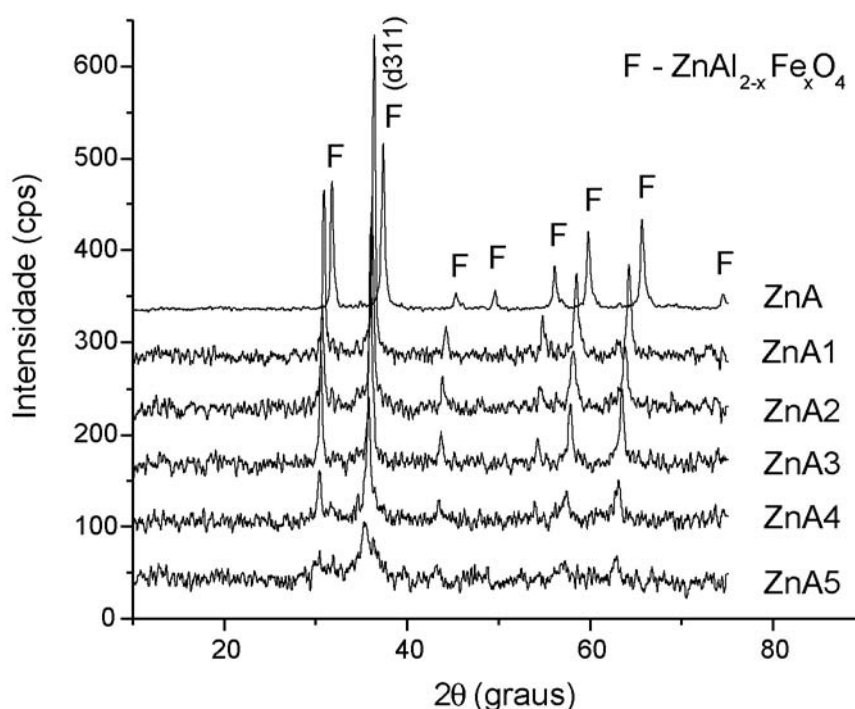


Figura 1: Difratomogramas de raios X dos pós obtidos por reação de combustão.

[Figure 1: X-ray diffraction patterns of the powder obtained by combustion reaction.]

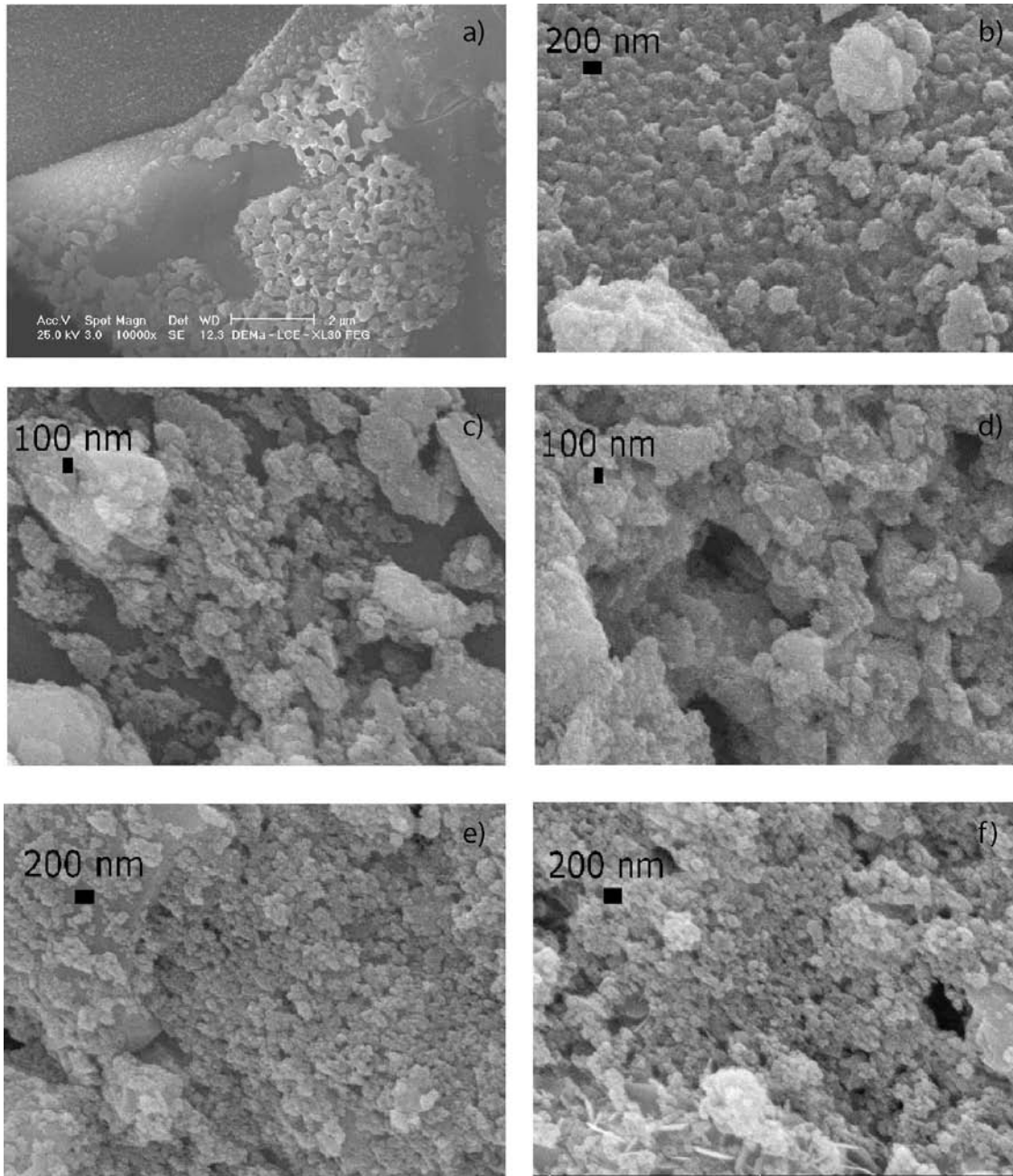


Figura 2: Aspectos morfológicos do pó de  $ZnAl_{2-x}Fe_xO_4$  obtidos por reação de combustão. (a) ZnA, (b) ZnA1, (c) ZnA2, (d) ZnA3, (e) ZnA4 e (f) ZnA5.

[Figure 2: Morphologic aspects of the  $ZnAl_{2-x}Fe_xO_4$  powders obtained by combustion reaction. (a) ZnA, (b) ZnA1, (c) ZnA2, (d) ZnA3, (e) ZnA4 e (f) ZnA5.]

(combustão). Os pós resultantes na estrutura de flocos porosos foram então, transferido para uma mufla pré-aquecida a 500 °C, na qual permaneceram por 10 min para eliminação de voláteis (advindos da decomposição da uréia e dos nitratos) que poderiam estar ainda presentes. Os produtos finais foram então desaglomerados em almofariz, passados em peneira com malha #325 (abertura de 45 µm) e caracterizados.

Os pós resultantes foram caracterizados quanto

ao tamanho de cristalito e a determinação das fases formadas após a reação de combustão por difração de raios X Siemens (modelo D5000, radiação Cu-K $\alpha$ ), morfologia das partículas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) Philips, modelo XL30 FEG, área de superfície específica e tamanho de partícula, utilizando a técnica desenvolvida por Brunauer, Emmett e Teller (BET) com um equipamento modelo GEMINI - 2370 (Micromeritics).

Tabela I – Área superficial específica, tamanho de partícula, tamanho de cristalito e densidade.  
 [Table I – Specific surface area, particle size, crystallite size and density.]

Sistema	Área Superficial Específica BET (m <sup>2</sup> /g)	Tamanho de Partículas* (nm)	Tamanho de Cristalitos** (nm)	D <sub>BET</sub> /D <sub>DRX</sub>	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
ZnA					
ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	15,73	82,7	23,48	3,52	4,61
ZnA1					
ZnAl <sub>1,25</sub> Fe <sub>0,75</sub> O <sub>4</sub>	13,59	95,74	21,82	4,39	4,53
ZnA2					
ZnAl <sub>1,0</sub> Fe <sub>1,0</sub> O <sub>4</sub>	15,36	84,73	20,03	4,23	4,61
ZnA3					
ZnAl <sub>0,75</sub> Fe <sub>1,25</sub> O <sub>4</sub>	13,78	94,47	18,52	5,10	4,92
ZnA4					
ZnAl <sub>0,75</sub> Fe <sub>1,5</sub> O <sub>4</sub>	27,41	47,48	13,48	3,52	4,65
ZnA5					
ZnAl <sub>0,25</sub> Fe <sub>1,75</sub> O <sub>4</sub>	42,07	30,94	5,09	6,08	4,65

\* Calculado a partir da área superficial

\* Densidade teórica = 4,61 g/cm<sup>3</sup>

\*\* Calculado a partir da difração de raios X

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Fig. 1 mostra os difratogramas de raios X dos pós das composições ZnA, ZnA1, ZnA2, ZnA3, ZnA4 e ZnA5 obtidos por reação de combustão, correspondentes ao sistema ZnAl<sub>2-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>4</sub> com x = 0/0,75/1,0/1,25/1,5 e 1,75 mol de ferro, respectivamente. Observou-se a formação direta da fase cristalina cúbica espinélio ZnAl<sub>2-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>4</sub> para todos os sistemas estudados. De acordo com o aumento da concentração de ferro Fe<sup>3+</sup> no sistema, observou-se o alargamento dos picos das reflexões basais, fator esse que indicou uma redução da cristalinidade do sistema. O tamanho de cristalito médio foi calculado a partir do alargamento do pico da reflexão basal de raios X (d<sub>311</sub>) por meio da deconvolução do pico de difração secundário do silício policristalino (utilizado como padrão), usando-se a equação de Scherrer [19]. Como resultados obtivemos para as composições ZnA, ZnA1, ZnA2, ZnA3, ZnA4 e ZnA5 os respectivos valores: 23,48, 21,82, 20,03, 18,52, 13,48 e 5,09 nm. Conforme pode ser observado, a elevação da concentração do ferro no sistema ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> interferiu fortemente nas características finais dos pós. Tais resultados podem ser atribuídos à temperatura de chama de combustão, a qual decresceu de acordo com a introdução do ferro no sistema. As temperaturas de chama de combustão para os sistemas ZnA, ZnA2 e ZnA4 (0,0, 1,0 e 1,5 mol de ferro) foram 738 ± 2 °C, 711 ± 2 °C e 660 ± 2 °C, respectivamente. Esses resultados mostram que o aumento da concentração de ferro no sistema em substituição aos íons de alumínio diminui consideravelmente o tamanho de cristalito, visto que a adição do ferro diminui a temperatura

de chama de combustão fornecendo assim menor energia para o crescimento dos cristalitos e/ou das partículas.

Na Tabela I estão os resultados das análises de área superficial por meio da técnica de BET e densidade por meio da picnometria de hélio. Observou-se então, um aumento da área superficial do pó de 15,73 para 42,07 m<sup>2</sup>/g com o aumento da concentração de ferro Fe<sup>3+</sup> incorporado ao sistema. Esses resultados obtidos foram superiores aos encontrados anteriormente [20] no estudo da preparação, caracterização e atividade catalítica do ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, quando se obteve área superficial de 35,4 m<sup>2</sup>/g ao preparar amostras de ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> por precipitação e co-precipitação de sais de nitrato em solução aquosa de NH<sub>4</sub>OH com constante pH de 8. O tamanho das partículas calculados a partir da área superficial mostraram valores superiores aos tamanhos de cristalitos obtidos nas análises de DRX. Isso pode ser explicado pelo fato das partículas serem bastante finas e desta forma tender a se aglomerar. A relação do D<sub>BET</sub>/D<sub>DRX</sub> mostra que todas as partículas são constituídas de aglomerados de nanopartículas policristalinas, ou seja, constituídas por mais de um cristalito e que essa relação aumenta à medida que aumenta a concentração de ferro no sistema, visto que o tamanho de cristalito é menor e favorece a um aumento no estado de aglomeração.

Observou-se também um aumento da densidade dos pós de 4,61 para 4,65 g/cm<sup>3</sup> com a introdução do ferro na mistura. Isso pode ser explicado quando levamos em consideração a diminuição do tamanho de partículas; partículas menores podem se conformar melhor e ocupar menos espaço levando a um aumento de densidade.

A Fig. 2 apresenta a morfologia dos pós obtidos por microscopia eletrônica de varredura das composições ZnA, ZnA1, ZnA2, ZnA3, ZnA4 e ZnA5 resultantes da reação de combustão. Através destas micrografias podemos observar que todos os sistemas estudados são constituídos por aglomerados moles de nanopartículas. Para o sistema ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (ZnA) observa-se a formação de aglomerados maiores e densos quando comparado com os sistemas dopados com ferro. Isso indica que o aumento da concentração de ferro tende a diminuir o tamanho de partícula, aumentar o estado de aglomeração, porém os aglomerados são menores. Portanto, a introdução do ferro provocou uma diminuição dos tamanhos de partículas, fator esse que é determinante para a utilização dos pós como catalisadores heterogêneos, em vista que para atuar como catalisador precisa-se que as partículas apresentem elevada área superficial aumentando assim a atividade catalítica.

## CONCLUSÕES

- A fase cristalina cúbica do espinélio normal ZnAl<sub>2-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>4</sub> foi obtida com sucesso através da reação por combustão.

- As análises de difração de raios X mostraram um alargamento dos picos de reflexão basais com o aumento da concentração de ferro na mistura, indicando assim a diminuição do tamanho de cristalito.

- O aumento da concentração de ferro ocasionou uma redução na temperatura de chama de combustão de 738 ± 2 °C para 660 ± 2 °C.

- O aumento da concentração de ferro Fe<sup>3+</sup> causou uma elevação no valor da área superficial dos pós e a conseqüente diminuição do tamanho de partícula, e um aumento na densidade do pó obtido.

- Os pós de ZnAl<sub>2-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>4</sub> produzidos pelo método de combustão são adequados para o uso como catalisadores cerâmicos na indústria petrolífera, pois mostram um aumento da área superficial causada pela dopagem com Fe<sup>3+</sup>.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Rede de Catálise Norte/Nordeste (RECAT-CNPq), a Rede de Nanotecnologia Molecular e de Interfaces (RENAMI-CNPq) e a Agência Nacional de Petróleo (ANP-PRH25) pelo apoio financeiro.

## REFERÊNCIAS

- [1] Z. Chen, E. Shi, Y. Zhing, *Mater. Lett.* **56** (2002) 601.
  - [2] C. Otero Areán, M. Penarroya Mentrut, A. J. López López, J. B. Parra, *Physicochem. Eng. Aspects* **180** (2001) 253.
  - [3] J. Wrzyszez, M. Zawadzki, J. Trawczynski, *Appl. Catal. A: General* **210** (2001) 263.
  - [4] T. Mimani, *J. Alloys Comp.* **315** (2001) 123.
  - [5] D. A. Fumo, M. R. Morelli, A. M. Segadães, *Mater. Res. Bull.* **31** (1996) 1243.
  - [6] S. K. Sampath, J. F. Cordaro, *J. Am. Ceram. Soc.* **3** (1998) 649.
  - [7] A. C. F. M. Costa, E. Tortella, M. R. Morelli, R. H. G. A. Kiminami, *J. Mater. Syn. Proc.* **6** (2001) 347.
  - [8] B. B. Silva, L. Gama, R. H. G. A. Kiminami, A. C. F. M. Costa, R. H. G. Aliaga, *J. Metastable Nan. Mat.* **20-21** (2004) 325.
  - [9] R. Phani, M. Passacantando, S. Santucci, *Mater. Chem. Phys.* **68** (2001) 66.
  - [10] G. F. Hetting, H. Worl, H. H. Weiter, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **283** (1956) 207.
  - [11] M. C. Marion, E. Garbowski, M. Primet, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **11** (1991) 1795.
  - [12] N. Guilhame, M. Primet, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **11** (1994) 1541.
  - [13] A. Dias, R. L. Moreira, *Mater. Lett.* **39** (1999) 69.
  - [14] J. Wrzyszez, M. Zawadzki, A. M. Trzeciak, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **189** (2002) 203.
  - [15] S. S. Ata-Allah, M. K., Fayer, *J. Phys. Chem. Solids* **61** (2000) 1529.
  - [16] J. A. Toledo, M. A. Valenzuela, P. Bosch, H. Armendáriz, A. Montoya, *Appl. Catal. A: General* **198** (2000) 235.
  - [17] M. A. Valenzuela, G. Aguilar, P. Bosch, H. Amendariz, P. Salas, A. Montoya, *Cat. Lett.* **15** (1992) 179.
  - [18] M. A. Valenzuela, J. P. Jacobs, P. Bosch, S. Reijne, B. Zapata, H. H. Brongersma, *Appl. Catal. A: General* **148** (1997) 315.
  - [19] H. Klug, and L. Alexander, in "X-ray diffraction procedures", Wiley, New York, EUA (1962) p. 491.
  - [20] M. A. Valenzuela, P. Bosch, J. Jiménez-Becerrill, O. Quiroz, A.I. Paez, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* **148** (2002) 177.
- (*Rec.* 28/06/2004, *Rev.* 04/04/2005, *Ac.* 15/04/2005)