

ESTUDO DO SISTEMA METAL-SUPORTE Pd/ZnAl₂O₄

R. P. T. Lula¹, A. C. F. M. Costa¹, R. H. G. A. Kiminami², L. Gama¹
E. C. Souza³, H.M.C. Andrade³ e M. G. C. Porto⁴

¹Universidade Federal de Campina Grande, Departamento de Engenharia de Materiais, 58970-000, Bodocongó - Campina Grande – PB, Brasil, lufvgama@uol.com.br

²Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia de Materiais, 13565-905, São Carlos - SP, Brasil, ruth@power.ufscar.br

³Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, Salvador – BA, Brasil

⁴Universidade Federal da Paraíba, Departamento de Química, CCEN, Campus I, Cidade Universitária, 58059-900, João Pessoa- PB, Brasil, cleophasporto@bol.com.br

Resumo – Recentemente, suportes catalíticos metálicos ganharam evidência como alternativa para a redução de gases do tipo NO_x e CH₄. As propriedades do ZnAl₂O₄ fazem dele um material atrativo como suporte ou catalisador substituindo assim alguns sistemas mais tradicionais. O ZnAl₂O₄ nanocristalino foi sintetizado via reação de combustão por ser um método simples e seguro. Nesse contexto este trabalho tem como objetivo a síntese via reação de combustão e a caracterização estrutural, morfológica e catalítica do ZnAl₂O₄. A caracterização do pó foi obtida por área superficial e isoterma de adsorção/dessorção por meio do método de adsorção de nitrogênio por BET, DRX, MEV, redução do óxido nítrico (NO) com metano (CH₄). Os resultados mostram que foi possível obter o suporte catalítico cristalino, com boa área superficial (125 m²/g) e com formação de mesoporos. Nos testes catalíticos, o ZnAl₂O₄ apresentou maior atividade para a combustão do metano do que para a redução do óxido nítrico.

Palavras-chave: Reação de combustão, catalisadores, redução de NO_x e CH₄.

Abstract – Recently, metallic catalytic supports won evidence as alternative for the reduction of gases of the type NO_x and CH₄. The properties of ZnAl₂O₄ do an attractive material of him as support or catalyst substituting like this some more traditional systems. The ZnAl₂O₄ nanocrystalline was synthesized through combustion reaction by being a simple and safe method. In that context this work has as objective the synthesis through combustion reaction and the characterization structural, morphologic and catalytic of ZnAl₂O₄. The characterization of the powder was obtained by superficial area and adsorption/desorption isotherms through the method of adsorption of nitrogen for BET, XRD, SEM, reduction of the oxide nitric (NO) with methane (CH₄). The results show that it was possible to obtain the crystalline catalytic support, with good superficial area (125 m²/g) and with mesopores formation. The catalytic tests showed that ZnAl₂O₄ presented larger activity for the combustion of the methane than for the reduction of the oxide nitric.

Keywords: Combustion reaction, catalysts, reduction of NO_x and CH₄.

1. Introdução

Recentemente, catalisadores metálicos suportados ganharam maior evidência como alternativa para a redução catalítica seletiva (SCR) de NO_x , usando hidrocarbonetos como redutores. Alguns catalisadores de paládio mostraram-se ativos para SCR de NO com metano, porém a performance destes catalisadores mostra forte dependência com a acidez do suporte, a qual pode ser aumentada por sulfatação dos suportes.

O aluminato de zinco (ZnAl_2O_4) é um óxido com estrutura típica do espinélio normal AB_2O_4 . Várias referências (Phani et al. 2001; Hetting et al., 1956 e Marion et al., 1991) citam que este material é muito utilizado como material de alta temperatura, catalisadores, suportes catalíticos e camadas ópticas. Roesky et al. (1999) e Miura (1999) concluíram que as propriedades do ZnAl_2O_4 o fazem um material atrativo como catalisador ou suporte catalítico para metais ativos (ex.: Pd, Pt) em substituição a sistemas tradicionais como a alfa-alumina. Aguilar-Rios et al. (1992), mostraram que a platina suportada no espinélio ZnAl_2O_4 pode difundir na estrutura do aluminato de zinco e esse fato pode corroborar numa distinta interação metal-suporte da platina no aluminato de zinco em relação à alfa-alumina.

O suporte ZnAl_2O_4 exerce um papel importante fornecendo a matriz de dispersão dos sítios ativos de paládio, atua no controle da função ácida e na combustão do metano. Por esta razão, a obtenção de suportes com estruturas bem definidas e homogêneas é importante para a preparação de catalisadores ativos, seletivos e estáveis para uma reação específica.

No entanto, uma das desvantagens citada por Wrzyszez et al. (2001) é que o ZnAl_2O_4 para catálise, apresenta baixa área superficial e baixo volume de poros. 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. Visando a obtenção de materiais com elevada área superficial vários métodos de síntese química vêm sendo utilizados em escala de laboratório. Entre os métodos químicos a síntese por reação de combustão destaca-se como uma técnica de síntese promissora para a preparação de pós ZnAl_2O_4 . O método de combustão é simples e utiliza uma reação química muito rápida e exotérmica para formar o material. A característica chave do processo é que o calor necessário para conduzir a reação é fornecido pela própria reação e não a partir de uma fonte externa. Por isso, 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. Várias referências sobre a reação de combustão (Mimani, 2001; Costa et al., 2002; Hetting et al., 1956) a consideram simples pois não envolve muitas etapas e produz pós com elevado grau de pureza, homogeneidade química e quase sempre partículas com tamanho em escala nanométricas.

Portanto, o objetivo desse trabalho é sintetizar o catalisador ZnAl_2O_4 e caracteriza-lo por BET/ASAP, DRX, MEV e redução do óxido nítrico (NO) com metano (CH_4) para avaliar sua utilização na redução de poluentes gasosos do tipo NO_x emitidos por fontes estacionárias da indústria de petróleo.

2. Materiais e Método

Neste estudo, o processo utilizado de síntese envolveu a combustão de uma mistura redutora contendo os íons metálicos desejados, reagentes oxidantes (nitratos) e combustível (uréia) como agente redutor. Os materiais utilizados para a mistura foram nitrato de alumínio $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, nitrato de zinco $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e uréia $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.

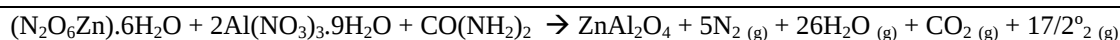
As soluções foram preparadas de acordo com as composições estequiométricas, misturadas em um becker tipo pirex e dissolvidas com cerca de 5 ml de água, posteriormente aquecidas diretamente em placa quente à temperatura de aproximadamente 480°C até a auto-ignição ocorrer (combustão). Os pós resultantes foram então transferidos para uma mufla pré-aquecida a 500°C , na qual permaneceram por 10 minutos para eliminação de voláteis. Os produtos finais foram então desaglomerados em almofariz, passados em peneira com malha #325 (abertura de $45\ \mu\text{m}$) e submetidos a caracterização.

A reação química proposta para síntese dos aluminatos de zinco puro e dopado com ferro segue a seguinte equação:



Onde C_1 , C_2 , P_1 , P_2 , são os coeficientes estequiométricos da reação, responsáveis pelo balanceamento molar dos componentes químicos.

A síntese por combustão para a obtenção do espinélio ZnAl_2O_4 segue o seguinte esquema:



Os pós resultantes foram caracterizados quanto ao tamanho de cristalito e a determinação das fases formadas após a reação de combustão por difratometria de raios-X utilizando um difratômetro SHIMADZU modelo 6000 (radiação CuK), morfologia das partículas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando um equipamento Philips, modelo XL30 FEG, área superficial específica e isothermas de adsorção e dessorção de N_2 em um equipamento Micromeritics ASAP 2000 e teste catalítico exploratório ou seja, redução catalítica seletiva de óxido nítrico (NO) com (CH_4) em presença de vapor d'água e oxigênio à pressão atmosférica, na faixa de 250°C a 550°C, usando mistura reacional contendo NO= 1000 ppm; CH_4 = 2000 ppm; O_2 = 5-10%, vazão total= 200mL.min⁻¹; GHSV= 140000 h⁻¹.

3. Resultados e Discussão

A condição em que o processo de síntese por reação de combustão é realizado interfere de forma decisiva nas características finais do pó. Através do controle dos parâmetros em que a síntese é realizada tais como, condição de aquecimento, teor de oxigênio, temperatura e tempo de ignição se garante a obtenção de pós cristalinos e com formação de aglomerados friáveis (fáceis de desaglomeração) adequados para obtenção de microestruturas uniformes, resultando em produtos com excelentes propriedades.

3.1. Difração de Raios-X

A Figura 1 mostra o difratograma de raios-X do suporte catalítico ZnAl_2O_4 obtido por reação de combustão. Por meio do difratograma, observou-se a formação direta da fase cristalina cúbica espinélio ZnAl_2O_4 como fase majoritária e a formação de traços de segunda fase ZnO. Podemos observar que pelo alargamento dos picos de difração as partículas são de características nanométricas. O tamanho de cristalito médio foi calculado a partir do alargamento do pico de reflexão basal de raios-X (d311) por meio da deconvolução do pico de difração secundário do silício policristalino (utilizado como padrão), usando-se a equação de Scherrer proposta por Klung e Alexandre (1962).

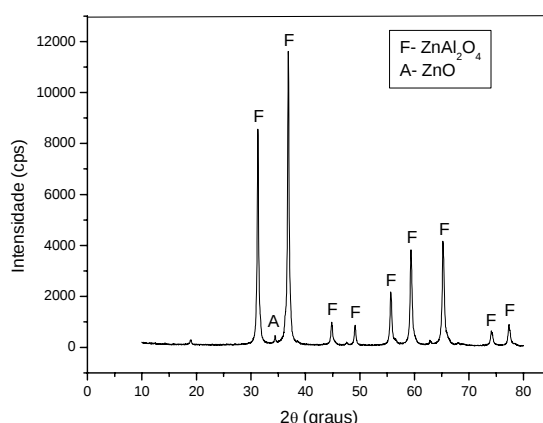


Figura 1 – Difratogramas de raios-X dos pós obtidos por reação de combustão.

O tamanho de cristalitos calculados foi de 23,48 nm. Esse valor foi maior do que o calculado por Zawadzki et al. (2001) que obteve tamanho de cristalito de 6 nm pro ZnAl_2O_4 obtido através da síntese hidrotérmica a baixa temperatura. O resultado de parâmetro de rede calculado foi de 8,08 semelhante ao teórico que é de 8,0862 dando indícios da formação da fase desejada.

3.2. Microscopia eletrônica de Varredura

A Figura 2 apresenta a morfologia do pó obtido por microscopia eletrônica de varredura (MEV) do suporte catalítico ZnAl_2O_4 . Por meio das micrografias podemos observar que o sistema estudado é constituído por aglomerados moles de nanopartículas com tamanho médio de 35,27 μm , de formato irregular na forma de placas e com uma distribuição larga. Na micrografia 2b observamos a formação de pequenos aglomerados adsorvidos na superfície de um aglomerado em torno de 10 μm e com aspecto poroso, o que caracteriza ser um aglomerado de fácil desaglomeração (constituído de forças secundárias de Van der Waals). Estes resultados podem ser atribuídos, principalmente, a temperatura de combustão da reação medida experimentalmente, cujo valor foi de 820° C, sendo suficientemente alta para a formação de aglomerados duros.

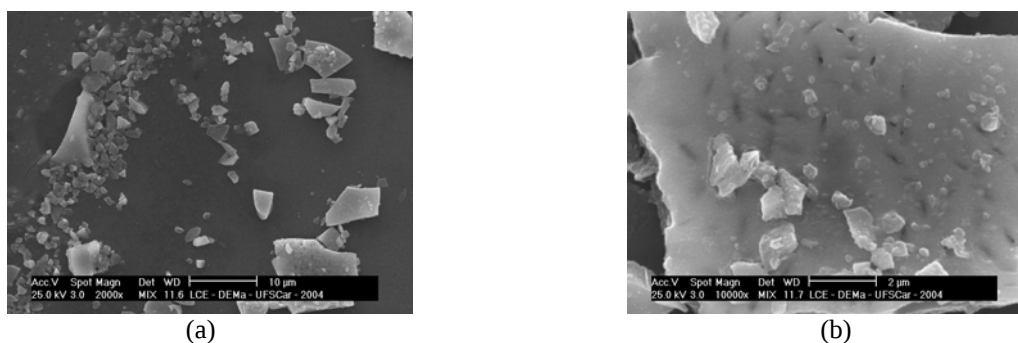


Figura 2- Aspectos morfológicos do pó de ZnAl_2O_4 obtidos por reação de combustão. (a) x 2K, (b) x 10K.

3.3. Isoterma de Adsorção/Dessorção

A Figura 3 (a) e (b) mostram os resultados obtidos do ensaio de adsorção de nitrogênio por BET para determinação da área superficial, tamanho de partícula pelo BET, da isoterma de adsorção/dessorção (Figura 3a) e da distribuição de tamanho de poros (Figura 3b).

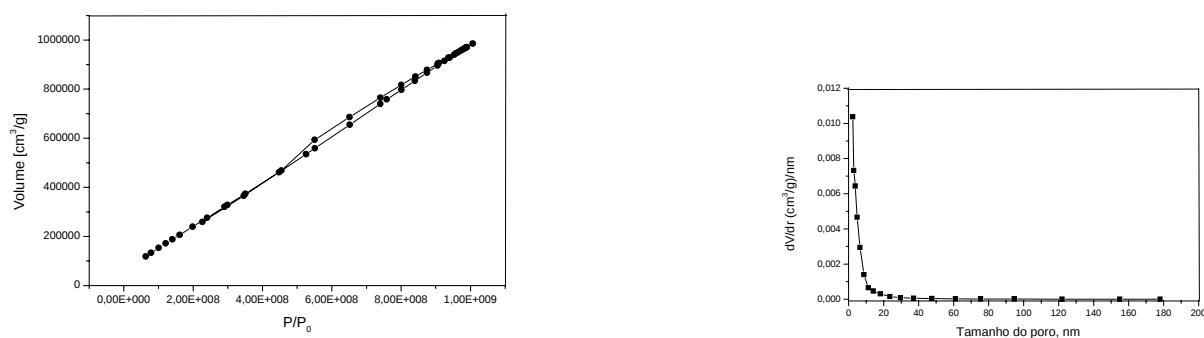


Figura 3 (a) e (b)- Distribuição de tamanho de poros e isotermas de adsorção para ZnAl_2O_4 .

Por meio da Figura 3 (a) podemos observar que a curva de adsorção/dessorção é compatível com o tipo V sugerida pela IUPAC e por Aranovich e Donohue (1998). Este tipo de curva é típico para sistemas constituídos por mesoporos.

O tamanho médio dos poros (Figura 3b) foi de 4 nm (40 Å), a mesoporosidade foi resultante da alta temperatura de chama de combustão (820°C) que leva à formação de mesoporos em detrimento dos poros menores. A área específica, S_{BET} , calculada foi de 125,19 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. O valor do tamanho de partícula determinado a partir da área superficial foi 10 nm. Este alto valor é provavelmente resultante da formação de cristalitos muito pequenos. Este resultado é aproximadamente duas vezes inferior ao tamanho de cristalito determinado por difração de raios-X que foi de 23,48 nm. Isto provavelmente se deu em função que durante o cálculo de tamanho de cristalito não se leva em conta a formação da fase secundária e no caso dos cálculos da área superficial mede a adsorção do nitrogênio que envolve as partículas do pó com um todo, ou seja, considerando ambas as fases. Porém, de uma forma geral comprovamos a característica nanométrica do pó.

3.5. Redução de óxido nítrico (NO) com Metano (CH_4)

As Figuras 4(a) e (b) mostram os ensaios de conversão dos catalisadores $\text{ZnAl}_2\text{O}_4/\text{Pd}$ seguido de sulfatação (EG-01) e $\text{ZnAl}_2\text{O}_4/\text{Pd}$ sem sulfatação (EG-02), onde o suporte é o ZnAl_2O_4 .

O suporte ZnAl_2O_4 é essencialmente inativo para a redução de NO com metano, mas exerce um papel importante fornecendo a matriz de dispersão dos sítios ativos de paládio, atua no controle da função ácida e a combustão do metano. Por esta razão, a obtenção de suportes com estruturas bem definidas e homogêneas é importante para a preparação de catalisadores ativos, seletivos e estáveis para uma reação específica. No presente estudo, partido de um material nanoestruturado, o controle da acidez foi feito por sulfatação do suporte com solução de sulfato de amônio 0,1M, seguido de lavagem e calcinação a 600°C. O suporte sulfatado e o suporte original (não sulfatados) foram então

impregnados com soluções de cloreto de paládio, lavados para eliminação de cloretos residuais, secos a vácuo e finalmente calcinados a 550^o C por 4h, sob fluxo de ar sintético.

A atividade catalítica dos catalisadores obtidos, EG-01 (0,1%Pd/ZnAl₂O₄-SO₄) e EG-02 (0,1%Pd/ZnAl₂O₄), está representada nas Figuras 4 (a) e (b).

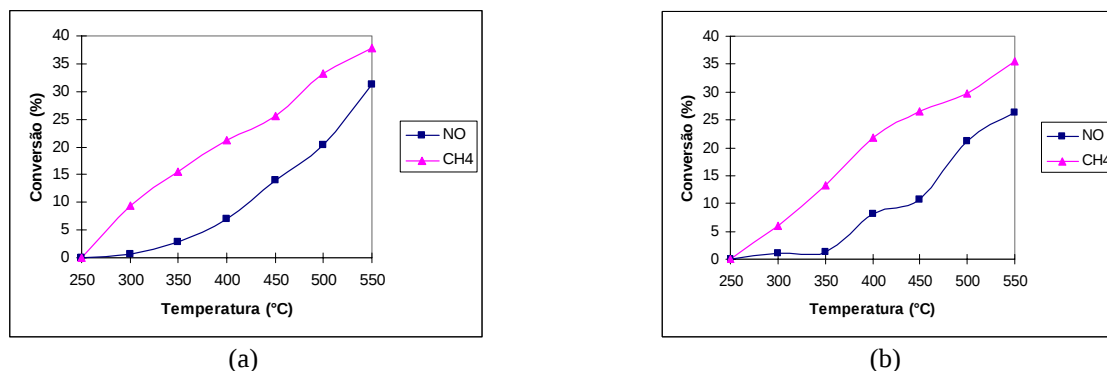


Figura 4 – Curva de conversão versus temperatura para o catalisador ZnAl₂O₄
(a) EG-01 (Zn/Al₂O₄/SO₄/Pd) %Pd=0,1; (b) EG-02(Zn/Al₂O₄/Pd) %Pd=0,1

Conforme esperado, os catalisadores produzidos apresentaram maior atividade para a combustão do metano do que para a redução do óxido nítrico devido à natureza da superfície do aluminato de zinco. A atmosfera fortemente oxidante em função da presença de oxigênio na carga (8%) também favoreceu a reação de combustão. A redução de NO só foi significativa a temperaturas superiores a 300^oC, conforme esperado com base na termodinâmica de adsorção/desorção de NO sobre superfícies ácidas. A redução de NO foi favorecida pela sulfatação do suporte, iniciando-se a cerca de 300^oC sobre o catalisador EG-01 e a cerca de 350^o C sobre o catalisador EG-02. A conversão máxima de NO a N₂ de aproximadamente 30% obtida sobre o catalisador EG-01 (<25% sobre EG-02) é considerada baixa quando comparada aos padrões de atividade alcançados pelos catalisadores zeolíticos contendo paládio. Por outro lado, a combustão do metano alcança conversão máxima de aproximadamente 35% sobre os dois catalisadores.

Os resultados obtidos, embora não sejam muito promissores para a redução de NO com metano, sugerem que o suporte ZnAl₂O₄ poderá ser satisfatoriamente aproveitado em reações de reforma, de desidrogenação ou outras reações de oxidação, na presença ou não de outras fases metálicas dispersas.

4. Conclusão

Os resultados obtidos neste estudo demonstram que:

1. Foi possível obter a fase cristalina cúbica do espinélio ZnAl₂O₄ como fase majoritária com tamanho de cristalito de 23,48 nm e traços da fase secundária ZnO.
2. O pó é constituído de aglomerados moles, com formato de placas irregular e tamanho médio de 35,27 µm, constituídos nanopartículas.
3. O pó resultou em elevada área superficial (125 m²/g), e com poros caracterizados como mesoporos.
4. Os catalisadores EG-01 e EG-02 apresentaram uma melhor atividade catalítica para a combustão do metano (CH₄) alcançando uma conversão máxima de aproximadamente 35%.
5. O suporte ZnAl₂O₄ poderá ser utilizado em reações como reforma desidrogenação ou outras reações de oxidação, na presença ou não de outras fases metálicas dispersas.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem a Rede de Catálise Norte/Nordeste (RECAT – CNPq), a Rede de Nanotecnologia Molecular e de Interfaces (RENAMI - CNPq), a Agência Nacional de Petróleo (ANP – PRH-25), pelo apoio financeiro.

6. Referências

- AGUILAR-RIOS G., VALENZUELA MA, ARMENDARIZ H, DALAS P, DOMINGUEZ JM, ACOSTA DR, SCHIFTER I. *Appl Catal A* 1992;90:25.
- ARANOVIIH G., DONOHUE M., *Analysis of Adsorption Isotherms: Lattice Theory Predictions, Classification of Isotherms for gas-solid equilibria and Similarities in gas and liquid adsorption behavior. Journal of Colloid and interface science* 200, 273-290 (1998).
- COSTA A. C. F. M., TORTELLA E., KAUFMAN M. J., MORELLI M. R., KIMINAMI R. H. G. A., *J. Mat. Sci.*, 37 (2002) 1-4.
- HETTING G. F., WORL H., WEITER H. H., ANORG Z., *Allg. Chem.* 283 (1956) 207.
- KLUNG H., ALEXANDER L., in "X-ray diffraction procedures", Wiley, New York, EUA, (1962), p.491.
- MARION M. C., GARBOWSKI E., PRIMET M., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 11* (1991) 1795.
- MIMANI T., *J. Alloys Comp.* 315 (2001) 123-128.
- MIURA H., *Itoh T. React Kinet Catal Lett* 1999;66:189.
- PHANI R., PASSACANTANDO M., SANTUCCI S, *Mater. Chem. Phys.* 68 (2001) 66-71.
- ROESKY R., WEIGUNY J., BESTGEN H., DINGERDISSEN U. *Appl Catal A* 1999; 176:213.
- ZAWADZKI M., MISTA W., KEPINSKI L., *Vacuum* 63 (2001) 291-296.
- WRZYSZEZ J., ZAWADZKI M., TRAWIEZYNSKI J., *Appl. Cataly. A: General* 210 (2001) 263-269.