



PRPG Pró-Reitoria de Pós-Graduação  
 PIBIC/CNPq/UFPG-2009



## **PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES DE FERRITAS Ni-Zn VIA REAÇÃO DE COMBUSTÃO USANDO DIFERENTES COMBUSTÍVEIS PARA REAÇÃO DE DESLOCAMENTO DE VAPOR D'ÁGUA (WGRS)**

**Juliana P. Coutinho<sup>1</sup>, Mirele C. da Silva<sup>2</sup>, Hélio de L. Lira<sup>3</sup>, Ana Cristina F. de M. Costa<sup>4</sup>, Normanda L. de Freitas<sup>5</sup>**

### **RESUMO**

O interesse pela reação de deslocamento de vapor d'água tem aumentado significativamente durante os últimos anos devido a produção de hidrogênio purificado considerável para sistemas potentes de células combustíveis. Este trabalho tem como objetivo avaliar a influência de combustíveis como ácido cítrico monohidratado, anilina, carbohidrazina, dihidrazina oxálica, glicina e uréia na preparação de catalisadores a base de ferritas via reação de combustão, visando avaliar o desempenho destes no processo catalítico de reação de deslocamento de vapor d'água (WGRS). Os pós obtidos por reação de combustão foram submetidos à análise de difração de raios-X, análise textural por adsorção de N<sub>2</sub> e MEV. Os resultados mostram a presença da fase majoritária Ni<sub>0,5</sub>Zn<sub>0,5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para todas as composições estudadas. A composição F-M-G apresentou um menor alargamento dos picos, conseqüentemente um maior tamanho de cristalito (41nm). O pó obtido com uréia (F-M-U) apresentou o maior valor de área superficial (66,94m<sup>2</sup>/g), dentre as composições estudadas, o que levou a um menor diâmetro de partícula.

**Palavras-chave:** síntese de combustão, catalisadores.

## **PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF Ni-Zn FERRITES CATALYST BY COMBUSTION REACTION USING DIFFERENT FUELS FOR WATER GAS SHIFT REACTION (WGRS)**

### **ABSTRACT**

The interest in water gas shift reaction has increased significantly in recent years due to considerable production of purified hydrogen for fuel cell power systems. The of this work is to evaluate the influence of fuels, such as, monohydrated citric acid, aniline, carbohidrazina, oxalic acid dihydrazine, glycine and urea in the preparation of catalysts based on the ferrites by reaction of combustion, also to evaluate the performance of these catalysts in the process of water gas shift reaction (WGRS).The powders obtained by combustion reaction were submitted to analysis of X-ray diffraction, textural analysis by adsorption of N<sub>2</sub> and MEV. The results show the presence of the major phase of Ni<sub>0,5</sub>Zn<sub>0,5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for all compositions studied. The composition F-M-G presented a shorter extension of the peaks, consequently larger crystallites (41nm). The powder obtained with urea (F-M-U) showed the highest value of surface area (66,94m<sup>2</sup>/g), as a result of smaller particle diameter.

**Keywords:** combustion synthesis, catalysts.

<sup>1</sup>Aluna do Curso de Engenharia de Produção, Unidade Acadêmica de Engenharia de Produção, UFPG, Campina Grande, PB, e-mail: [juliana\\_pcoutinho@yahoo.com.br](mailto:juliana_pcoutinho@yahoo.com.br)

<sup>2</sup> Aluna do Curso de Engenharia de Materiais, Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, UFPG, Campina Grande, PB, Email: [lelinhatq@hotmail.com](mailto:lelinhatq@hotmail.com)

<sup>3</sup>Engenheira de Materiais, Prof.<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup>, Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, UFPG, Campina Grande, PB, Email: [anacristina@dema.ufcg.edu.br](mailto:anacristina@dema.ufcg.edu.br)

<sup>4</sup>Químico Industrial, Prof. Dr. Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, UFPG, Campina Grande, PB, Email: [helio@dema.ufcg.edu.br](mailto:helio@dema.ufcg.edu.br)

<sup>5</sup>Engenheira Química, Pesquisadora, Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, UFPG, Campina Grande, PB, Email: [normanda@dema.ufcg.edu.br](mailto:normanda@dema.ufcg.edu.br)

## INTRODUÇÃO

Diante do aumento do consumo mundial do petróleo e de sua iminente escassez, fontes de energia alternativa vêm sendo pesquisadas e avaliadas para que supram de forma eficaz às necessidades energéticas atuais. Porém, uma das grandes preocupações, que acompanha estas fontes alternativas, é o impacto ambiental que estas trarão junto com si. Devido à crescente preocupação com o controle da poluição ambiental, tem sido dada grande atenção à utilização de células combustíveis, devido ao alto rendimento energético e à baixa emissão de poluentes ambientais. Entre os combustíveis para emprego em células combustíveis, o hidrogênio é o mais eficiente. No entanto, para que se possa utilizar o H<sub>2</sub> como combustível, primeiro é necessário produzi-lo.

No setor de gás natural, a reforma a vapor é um dos processos industriais mais empregados na conversão do gás natural, ou da nafta de petróleo, em gás de síntese (CO + H<sub>2</sub>), assim como na produção de amônia, metanol e hidrogênio, produtos de elevado valor comercial. Entretanto, como no processo de reforma a vapor para produção de hidrogênio há, inevitavelmente, a formação de CO, a reação de deslocamento de vapor d'água (WGSR - *water gas shift reaction*) vem sendo aplicada para decrescer a concentração de CO e aumentar a produção de hidrogênio para a maioria das unidades de processamento de H<sub>2</sub>.

O desenvolvimento de novos catalisadores é o grande desafio para um processo catalítico de geração de hidrogênio. Procuram-se novos materiais, que apresentem alta atividade e estabilidade catalítica, objetivando a formação de fases altamente dispersas e ativas na superfície, com partículas metálicas de tamanho nanométrico (SOUZA, 2004).

Nos últimos anos, o desenvolvimento de materiais nanoestruturados para uso em catálise tem ganhado grande impulso. Isso porque a catálise é um processo que acontece na superfície e as altas áreas superficiais, produzidas por um conjunto de partículas nanométricas em relação ao seu volume, vêm a ser de crucial importância. Muitos métodos de síntese têm sido desenvolvidos no intuito de se produzir partículas nanométricas, com baixo grau de aglomeração e estreita faixa de distribuição de tamanho. Em processos catalíticos, a forma de obtenção deve ser capaz, também, de gerar uma porosidade nas matrizes hospedeiras que permita o acesso dos reagentes aos centros hospedeiros (COSTA et al, 2002).

Historicamente, as ferritas nanométricas do tipo espinélio (A<sup>2+</sup>Fe<sub>2</sub><sup>3+</sup>O<sub>4</sub>) tem atraído considerável atenção nos últimos anos em aplicações tecnológicas como absorvedores de radiação eletromagnética para frequências na faixa das microondas, ferrofluidos, em sistemas de refrigeração magnética e em especial em catálise (COSTA, 2002; SRIVASTAVA et al, 1990). Hoje, estas ferritas já apresentam propriedades catalíticas bem estabelecidas para muitas reações, como dehidrogenação oxidativa de hidrocarbonetos, decomposição de álcoois, oxidação seletiva de monóxido de carbono, decomposição de peróxido de hidrogênio e hidrodesulfurização do petróleo cru (JACOBS et al, 1994).

O processamento das ferritas em escala industrial é feito pelo método convencional de mistura de óxidos, que apesar de ser um método relativamente econômico, não permite o controle da homogeneidade e pureza, principalmente por utilizar processos de mistura e moagem (DINIZ, 2006). Entre os métodos químicos estudados para obtenção de ferritas, o processo de síntese por reação de combustão tem sido empregado com sucesso visto que possibilita a obtenção de pós com partículas nanométricas e elevada área superficial. Vários combustíveis têm sido empregados na síntese de óxidos, entre eles a anilina, o ácido cítrico, a glicina, a uréia, a dihidrazina oxálica e a carbohidrazina.

Com base neste contexto, este trabalho tem como objetivo avaliar a influência de diferentes combustíveis (como por exemplo, anilina, ácido cítrico monohidratado, glicina, uréia, dihidrazina oxálica, entre outros) na preparação de catalisadores a base de ferritas via reação de combustão, visando avaliar o desempenho destes no processo catalítico de reação de deslocamento de vapor d'água (WGRS) (*water gas shift reaction*).

## MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LabSMaC) do Departamento de Engenharia de Materiais no Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande – PB.

### Síntese dos pós de catalisadores de ferrita Ni-Zn

Os pós de ferrita Ni-Zn de composição nominal [Zn<sup>2+</sup><sub>0,5</sub>Fe<sup>3+</sup><sub>0,5</sub>](Ni<sup>2+</sup><sub>0,5</sub>Fe<sup>3+</sup><sub>1,5</sub>)O<sub>4</sub> foram preparados por reação de combustão usando o nitrato de zinco Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (Vetec), nitrato de níquel Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (Vetec) e nitrato de ferro Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O (Vetec) como agentes oxidantes. Como agentes redutores foram utilizados os seguintes combustíveis: ácido cítrico monohidratado C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>.H<sub>2</sub>O (Nuclear), anilina C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>N (Aldrich), carbohidrazina CH<sub>6</sub>N<sub>4</sub>O (Aldrich), dihidrazina oxálica C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (Aldrich), glicina NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H (Aldrich) e uréia CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (Vetec). Todos os reagentes possuem pureza acima ou igual a 98%.

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 = 1, seguindo os conceitos da química dos propelentes (JAIN et al., 1981). Os reagentes foram misturados em um cadinho de sílica vítrea de 200 ml e submetidos ao aquecimento em um forno tipo mufla, aquecido a 500°C, até a ocorrência da ignição (combustão). Nesta etapa foram observadas as características da reação como: tempo, temperatura e cor da chama. Os pós sintetizados foram designados por F-M-AC, F-M-AN, F-M-CH, F-M-DO, F-M-G e F-M-U para as reações preparadas com os combustíveis ácido cítrico monohidratado, anilina, carbohidrazina, dihidrazina oxálica, glicina e uréia, respectivamente.

O fluxograma para desenvolvimento deste trabalho está esquematizado na Figura 1. Após a obtenção dos pós, o produto da reação, na forma de flocos porosos, foram desaglomerados em peneira malha 325 (abertura 0,044 µm) e submetidos à caracterização.

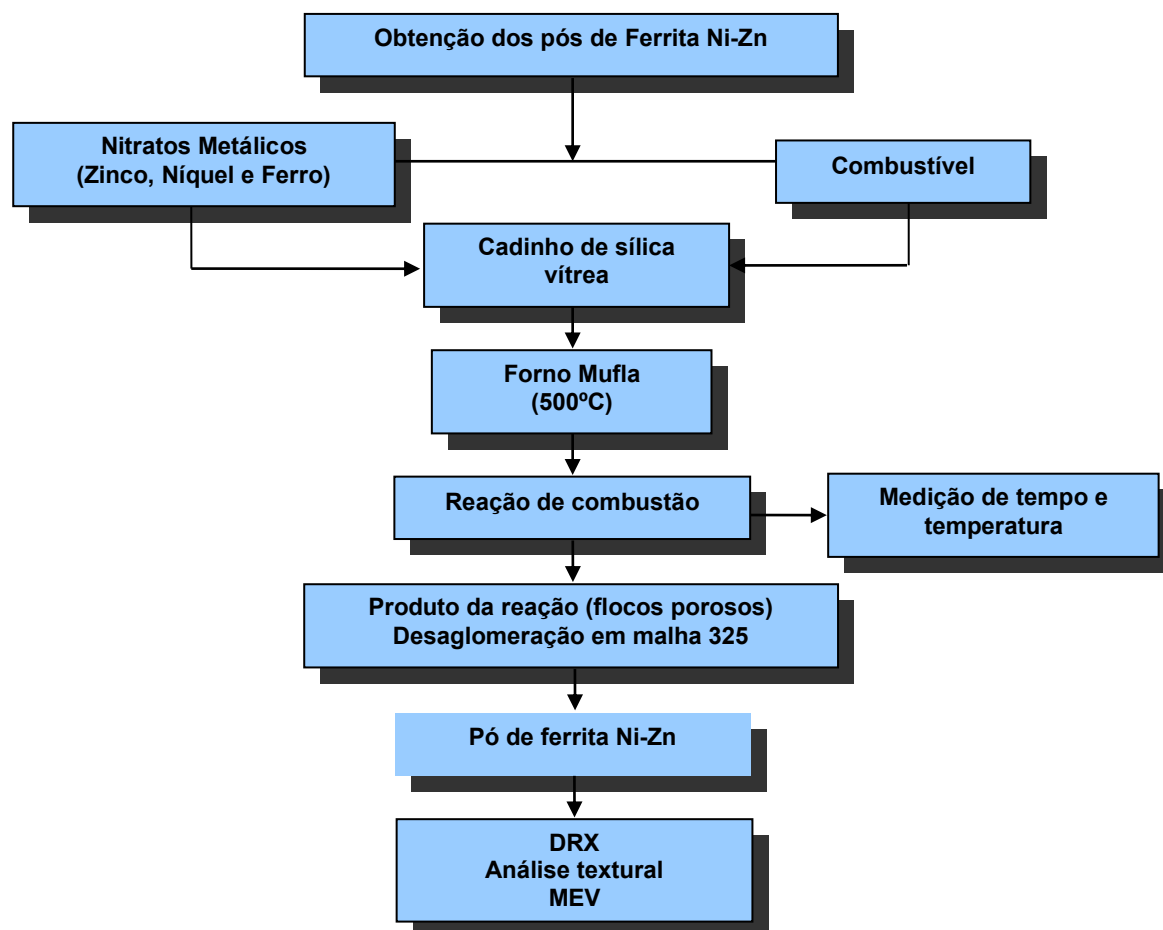


Figura 1 – Fluxograma do processo de preparação do espinelho Ni<sub>0,5</sub>Zn<sub>0,5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> por reação de combustão.

### Medições Experimentais - Temperatura e Tempo de combustão

As medições experimentais da temperatura e do tempo de chama da combustão foram realizadas utilizando-se um pirômetro infravermelho (Raytek, modelo RAYR31 ± 2°C) e um cronômetro digital, marca StopWatch (Vitese), respectivamente.

A medida da temperatura das reações para os sistemas estudados foi realizada em intervalos de tempo de aproximadamente 5 segundos, entre cada medida, até o término da reação. O início da medida da temperatura foi determinado 5 segundos após o cadinho ter sido colocado no forno tipo mufla, e a cada 5 segundos uma nova medida foi realizada até que a reação cessasse. No total, foram realizadas 5 medidas para cada sistema estudado. A partir dessas medidas obteve-se uma média das temperaturas alcançadas no decorrer da reação. O pirômetro possui precisão para medir temperatura no intervalo de 250°C a 1700°C e o mesmo registra automaticamente a máxima temperatura alcançada.

## Caracterização dos pós de catalisadores de ferrita Ni-Zn

Para controle morfológico dos pós, os mesmos foram caracterizados por difratometria de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise textural por adsorção de nitrogênio (BET).

### Difração de raios-X

Os pós resultantes foram caracterizados quanto à estrutura por difratometria de raios-X (difratômetro de raios-X SHIMADZU modelo XRD 6000, radiação Cu K operando com tubo de alvo de cobre a uma voltagem de 40 kV e 40 mA de corrente). Os difratogramas foram obtidos na faixa  $2\theta$  de 10 a 70 graus, na temperatura ambiente de 25°C. A partir dos difratogramas de raios-X obtidos foi determinado o grau de cristalização, o parâmetro de rede e o tamanho de cristalito dos pós preparados por reação de combustão. O tamanho de cristalito médio foi calculado a partir das linhas principais de alargamento de raios-X ( $d_{111}$ ); ( $d_{220}$ ); ( $d_{311}$ ); ( $d_{222}$ ); ( $d_{400}$ ); ( $d_{422}$ ); ( $d_{333}$ ) e ( $d_{440}$ ) por meio da deconvolução do pico de difração secundário do silício policristalino (utilizado como padrão), usando-se a equação de Scherrer (KLUNG; ALEXANDER, 1962). Os parâmetros de rede foram obtidos por meio da rotina DICVOL91 for Windows, disponível no pacote de programas FullProff (LOUER; ROISNEL, 1993). A cristalinidade dos pós obtidos por reação de combustão foi determinada por meio da razão entre a área integrada dos picos de difração da porção cristalina e a área integrada da fração amorfa, usando-se o software Crystallinity fornecido pelo fabricante do difratômetro.

Esse ensaio foi realizado no Laboratório de Engenharia de Materiais da UFCG.

### Análise Textural - Adsorção de Nitrogênio

Para determinação da área superficial específica dos pós obtidos da reação de combustão utilizou-se o método de adsorção de nitrogênio/hélio desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (BET). A partir de isotermas de adsorção de gases sobre os pós foi possível obter as características de suas texturas. Foi utilizado um equipamento modelo ASAP 2010, marca Micromeritics CCEN/UFPB.

Esta técnica também foi usada para determinar o tamanho médio de aglomerados de partículas (diâmetro esférico equivalente) por meio da seguinte equação (REED, 1996):

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

$D_{\text{BET}}$  é o diâmetro médio equivalente (nm);

$S_{\text{BET}}$  é a área superficial determinada pelo método BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ );

$\rho$  é a densidade teórica ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ).

A densidade teórica ( $D_t$ ) utilizada foi  $5,361 \text{ g}/\text{cm}^3$  obtida a partir da ficha JCPDF 52-0278 do pacote de dados do programa da SHIMADZU.

Além disso, foi determinado e apresentado o tipo de isoterma e histerese de curvas de adsorção/desorção.

### Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Os aspectos morfológicos dos pós, a microestrutura e nanoestrutura das amostras dos catalisadores de ferritas resultantes da reação de combustão foram analisados por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Para isso, foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (MEV), marca Philips, modelo XL30 FEG do laboratório de Caracterização Estrutural (LEC) do DEMa/UFSCar.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### **Medições Experimentais - Temperatura e Tempo de combustão**

A Figura 2 apresenta o comportamento da temperatura em função do tempo de reação, medidos durante a síntese de reação de combustão dos catalisadores de ferrita Ni-Zn, utilizando ácido cítrico monohidratado, anilina, carbohidrazina, dihidrazina oxálica, glicina e uréia como combustível na quantidade estequiométrica ( $\Phi_e=1$ ).

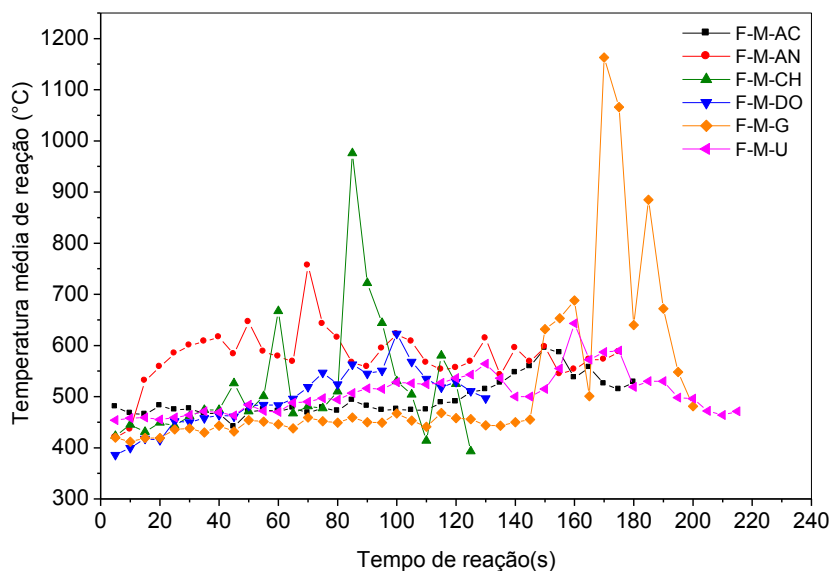


Figura 2 - Comportamento da temperatura em função do tempo de reação durante a síntese dos pós de ferrita Ni-Zn para as composições estudadas.

A Tabela 1 apresenta as características da síntese de reação de combustão dos catalisadores de ferrita Ni-Zn, utilizando ácido cítrico monohidratado, anilina, carbohidrazina, dihidrazina oxálica, glicina e uréia como combustível, com relação ao tempo, temperatura máxima e ocorrência da chama.

Tabela 1. Características da síntese com relação ao tempo, temperatura máxima e ocorrência da chama

Composições	Temperatura máxima de reação (°C)	Tempo de temperatura máxima (s)	Ocorrência da chama
F-M-AC	595	150	não
F-M-AN	756	70	não
F-M-CH	976	85	sim
F-M-DO	623	100	não
F-M-G	1163	170	sim
F-M-U	643	160	sim

De acordo com a Figura 2 e a Tabela 1, observamos que a maior temperatura de reação alcançada foi para a composição F-M-G (1163 °C), em um tempo de 170s, utilizando a glicina como combustível. Foi observado, para esta composição, a ocorrência da propagação da chama, a queima ocorreu de maneira uniforme da esquerda para a direita dentro do cadinho (como uma árvore brotando) ficando uma brasa embaixo do material por alguns segundos.

Para a composição F-M-AC, que utiliza ácido cítrico como combustível, observou-se a formação de uma bolha protetora de aparência plástica e dentro desta bolha brasas isoladas, o que pode ter ocasionado o impedimento da propagação da chama. Com relação à temperatura máxima de reação, a composição F-M-AC reduziu em 95,5% quando comparado com a temperatura máxima de reação da composição F-M-G. De acordo com a Tabela 1, podemos observar que, ao contrário da composição F-M-G que apresenta a maior temperatura máxima de reação (1163°C), dentre todas as composições estudadas, a composição F-M-AC apresenta a menor temperatura máxima de reação (595°C).

Em relação à composição F-M-AN, que utiliza a anilina como combustível, observou-se a não ocorrência da propagação da chama, o material queima com faíscas espalhadas parecidas com fogos de artifícios.

Pode-se dizer que a temperatura máxima de reação da mesma reduziu 53,8% quando comparada com a da composição F-M-G.

De acordo com a Figura 2, podemos observar que, dentre as composições estudadas, aquelas que apresentaram o menor tempo de reação foram às composições F-M-CH e F-M-DO, as quais tiveram sua temperatura máxima de reação reduzida em 19,2% e 86,7%, respectivamente, quando comparada com a da composição F-M-G. Para a composição F-M-CH, que utiliza a carbohidrazina como combustível, foi observado, durante a síntese, muita fumaça escura (marrom) seguida de chama intensa, alternada e de cor amarela.

O comportamento da reação para a composição F-M-U, que utiliza uréia como combustível, foi completamente diferente da composição F-M-G: observou-se uma fervura intensa do material o qual, em seguida, ficou bastante viscoso com presença de bolhas e liberação de fumaça branca seguida do surgimento de chama centralizada de cor amarela. Com relação à temperatura máxima da reação, a composição F-M-U reduziu 80,9% quando comparado com a temperatura máxima de reação da composição F-M-G.

O valor de temperatura de chama de combustão usando glicina como combustível foi bem próximo ao reportado por Barros (2008), que foi de 1194°C, quando estudou a obtenção de ferritas de  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  usando como aquecimento uma resistência espiral a  $\pm 600^\circ\text{C}$ . Entretanto, o valor de temperatura de chama de combustão usando uréia como combustível foi inferior ao reportado por Barros (2008), cujo valor foi de 719°C.

O valor da temperatura de chama obtida com a glicina foi inferior ao reportado por Hwang et al. (2005) quando avaliou a síntese de ferritas  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  por combustão entre nitratos metálicos (fonte de cátions e agente oxidante), nitrato de amônia (agente oxidante) e o combustível glicina (agente redutor) que foi de 1250°C. Diante disso, tem-se que a temperatura de chama pode ser otimizada por meio de variações nas condições da síntese, por mudança no tipo de combustível, tipo de aquecimento externo, dopante, precursores, etc. Isto foi constatado, visto que, o mesmo sistema foi preparado pelo mesmo método, porém com fonte de aquecimento, e precursores diferentes, o que gerou alteração considerável na temperatura de chama mais elevada tanto relativo à uréia como a glicina.

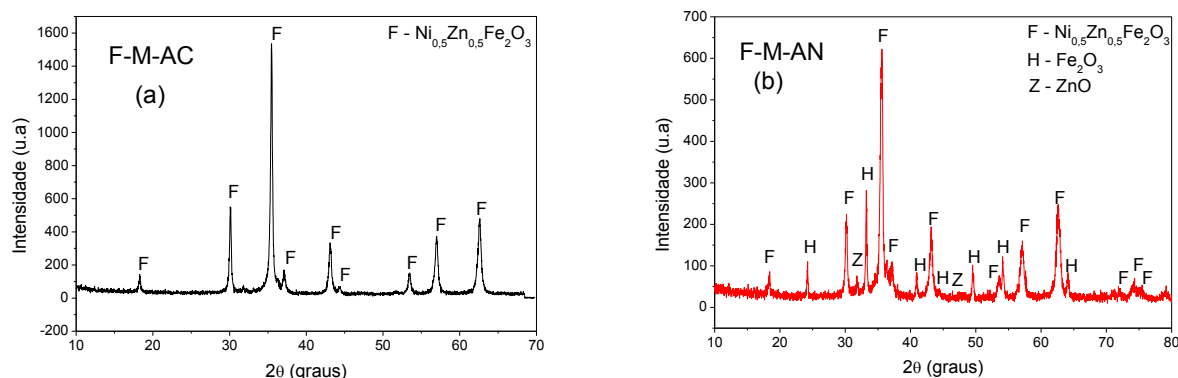
## Difração de Raios-X

A Figura 3 ilustra os difratogramas de raios-X dos pós de ferrita Ni-Zn de composição nominal  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  resultantes da reação de combustão utilizando ácido cítrico monohidratado, anilina, carbohidrazina, dihidrazina oxálica, glicina e uréia como combustível.

De acordo com os difratogramas obtidos, podemos observar que as composições F-M-AC, F-M-CH, F-M-DO, F-M-G e F-M-U apresentaram-se monofásicas, ou seja, ocorreu apenas a formação da fase majoritária  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_3$  (ficha JCPDF 52-0278). A composição F-M-AN, além da fase majoritária, apresentou fases secundárias dos tipos hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) (ficha JCPDF 89-8104) e ZnO (ficha JCPDF 89-1397).

Pode-se observar através da Figura 3 que a composição F-M-U, que utiliza a uréia como combustível, apresentou-se diferente das demais composições, ou seja, a composição F-M-U apresentou-se em grande parte amorfa. Devido a isso, não foi possível identificar a formação de outra (s) fase (s).

Os combustíveis são substâncias formadas por hidrocarbonetos (carbono e hidrogênio). Quanto maior a cadeia orgânica dos átomos, ou seja, quanto maior sua massa molecular, mais quente será a chama, devido a uma maior liberação de gases durante a reação, o que exige mais oxigênio do meio para a combustão ocorrer, favorecendo, assim, a maiores temperaturas de chama de combustão (FERNANDES, 2005; SANTOS et al., 2006). Comparando-se a fórmula química dos combustíveis ácido cítrico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ), anilina ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ), carbohidrazina ( $\text{CH}_6\text{N}_4\text{O}$ ), dihidrazina oxálica ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_2$ ), glicina ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ) e uréia ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ), percebe-se que a uréia possui uma cadeia mais curta e com menor quantidade de hidrogênio, carbono e oxigênio. Desta forma, é possível explicar o aspecto amorfo da composição F-M-U.



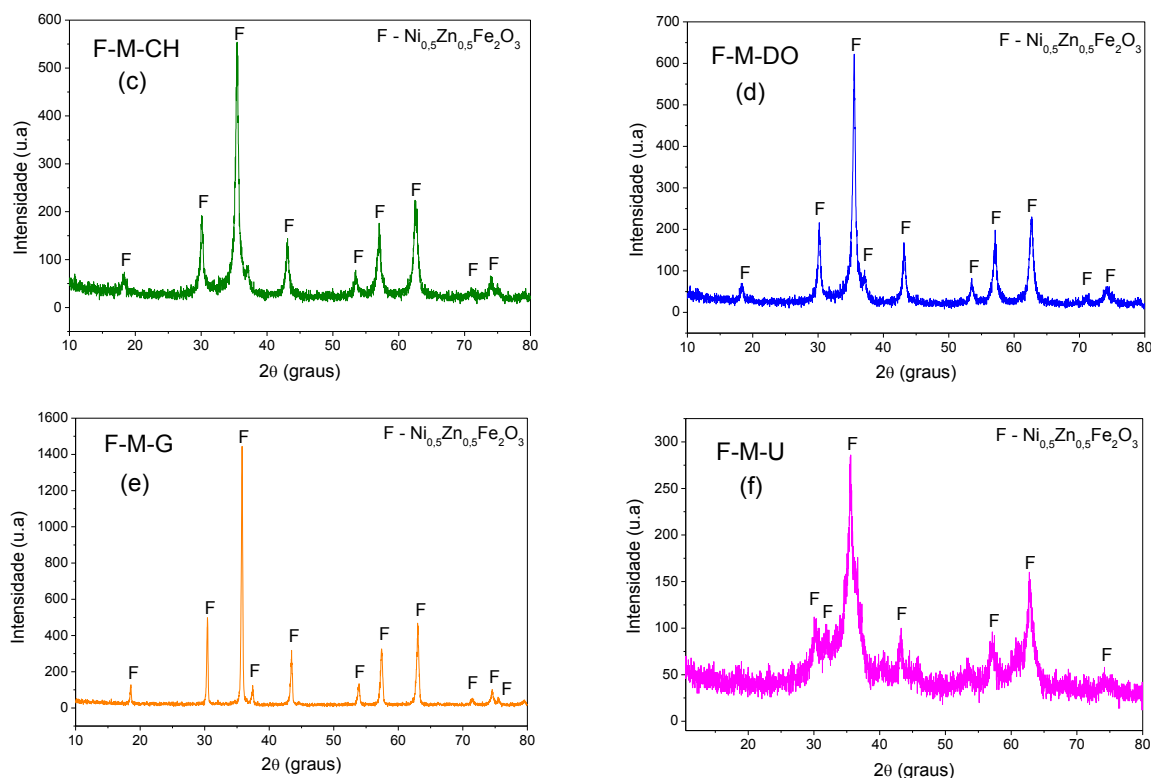


Figura 3 - Difratogramas de raios-X dos pós de ferrita Ni-Zn sintetizados por reação de combustão utilizando (a) ácido cítrico monohidratado, (b) anilina, (c) carbohidrazina, (d) dihidrazina oxálica, (e) glicina e (f) uréia como combustível.

A Tabela 2 apresenta o tamanho de cristalito calculado a partir dos dados de difração de raios-X para os pós de ferrita Ni-Zn sintetizados por reação de combustão utilizando ácido cítrico monohidratado, anilina, carbohidrazina, dihidrazina oxálica, glicina e uréia como combustível. Observa-se que o combustível glicina (F-M-G) apresentou um menor alargamento dos picos, conseqüentemente um maior tamanho de cristalito que corresponde a 5%, 105%, 116%, 116% e 310% em comparação com o ácido cítrico (F-M-AC), anilina (F-M-AN), carbohidrazina (F-M-CH), dihidrazina oxálica (F-M-DO) e uréia (F-M-U), respectivamente. Isto foi consequência da maior temperatura da chama de combustão alcançada para este combustível (1163°C). Como o pó obtido com uréia (F-M-U) apresentou um maior alargamento dos picos, tem-se um menor tamanho de cristalito.

Tabela 2. Tamanho médio de cristalito dos pós de ferrita Ni-Zn sintetizados por reação de combustão

Composições	Tamanho de Cristalito (nm)*
F-M-AC	39
F-M-AN	20
F-M-CH	19
F-M-DO	19
F-M-G	41
F-M-U	10

\*calculado por meio da equação de Scherrer (KUNGLER et al, 1962)  
nd → não determinados

WU et al. (2006) quando estudaram a ferrita Ni-Zn dopada com SiO<sub>2</sub> preparada pelo método sol gel e, em seguida sintetizada por reação de combustão com diferentes agentes complexantes como glicina, hidrazina e ácido cítrico, observaram que, todos os combustíveis apresentaram a fase majoritária do espinélio, sendo que a composição preparada utilizando glicina como combustível apresentou uma maior

intensidade, porém um menor alargamento dos picos quando comparado com os demais combustíveis utilizados. Comparando os resultados obtidos neste trabalho com o reportado por WU et al. (2006), observou-se o mesmo comportamento usando os combustíveis ácido cítrico monohidratado, anilina, carbohidrazina, dihidrazina oxálica, glicina e uréia.

Barros (2008) quando estudou a influência do combustível na síntese por reação de combustão de ferritas Ni-Zn usando como aquecimento uma resistência espiral a  $\pm 600^\circ\text{C}$ , observou que o combustível glicina levou a formação de pós com tamanho de cristalito de 140% em comparação com a uréia. Comparando os resultados obtidos neste trabalho com o reportado por Barros (2008) houve uma diferença no tamanho de cristalito, pois o valor encontrado para o tamanho de cristalito da glicina e da uréia foi, respectivamente, 36nm e 15nm.

### Análise Textural - Adsorção de Nitrogênio

A Tabela 3 apresenta os resultados de análise textural dos pós de ferrita Ni-Zn, obtido por reação de combustão utilizando diferentes combustíveis.

Tabela 3. Análise textural dos pós de ferrita Ni-Zn, obtidos por reação de combustão

COMPOSIÇÃO	Área superficial (BET) (m <sup>2</sup> /g)	Volume de poro (cm <sup>3</sup> /g)	Diâmetro de poro (nm)	Diâmetro de partícula BET* (nm)
F-M-AC	26,14	0,0515	7,8812	43
F-M-AN	22,58	0,0423	7,4884	50
F-M-CH	46,09	0,0694	6,0217	24
F-M-DO	47,35	0,1278	10,7938	24
F-M-G	1,65	0,0019	4,6522	680
F-M-U	66,94	0,1862	11,1240	17

\*calculado a partir da área superficial (BET); Densidade teórica (ficha JCPDF # 52-0278) = 5,361 g/cm<sup>3</sup>

De acordo com a Tabela 3, podemos observar que o pó obtido com uréia (F-M-U) apresentou o maior valor de área superficial, dentre as composições estudadas, o que levou a um menor diâmetro de partícula, o qual foi aproximadamente 61, 66, 30, 29 e 97% superior quando comparado com o ácido cítrico monohidratado (F-M-AC), anilina (F-M-AN), carbohidrazina (F-M-CH), dihidrazina (F-M-DO) e glicina (F-M-G). A composição F-M-G apresentou menor valor de área superficial, conseqüentemente maior tamanho de partícula, calculado pelos dados de BET, quando comparada com as demais composições.

Barros (2008) quando sintetizou a ferrita Ni-Zn de composição nominal Ni<sub>0,5</sub>Zn<sub>0,5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> via reação de combustão, também utilizando os combustíveis uréia e glicina, obteve os respectivos valores de áreas superficiais e tamanhos de partícula, 67,23 m<sup>2</sup>/g e 17 nm, para a composição obtida com uréia, e, 2,97 m<sup>2</sup>/g e 380 nm, para a composição obtida com glicina. Portanto, os dados obtidos no presente estudo foram semelhantes aos reportados por Barros (2008).

Foi observado por meio da Tabela 3 que as composições F-M-CH e F-M-DO apresentaram área superficial semelhantes, 46,09 e 47,35 m<sup>2</sup>/g respectivamente, e diâmetro de partículas iguais a 24 nm. Com relação ao volume e diâmetro dos poros, verifica-se que o maior volume de poro e diâmetro de poro foi observado para os pós preparados com a uréia, enquanto o menor volume de poro e o menor diâmetro foram observados para os pós preparados com a glicina.

A Figura 4 apresenta os resultados das isotermas de adsorção/dessorção para os pós de ferrita Ni-Zn de composição nominal Ni<sub>0,5</sub>Zn<sub>0,5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> resultantes da reação de combustão utilizando ácido cítrico monohidratado, anilina, carbohidrazina, dihidrazina oxálica, glicina e uréia, respectivamente, como combustível.

Através da observação das isotermas de adsorção/dessorção apresentada na Figura 4, constata-se que a curva é do tipo III, de acordo com a classificação do BDDT (GREGG; SING, 1982). Isotermas do tipo III ocorrem quando o calor de adsorção entre as moléculas adsorventes é menor do que o calor de liquefação. Desse modo, as moléculas do gás adsorvido têm maior afinidade umas com as outras do que com a superfície do sólido, prejudicando a análise de área superficial e da porosidade.

A histerese é um fenômeno que resulta da diferença entre o mecanismo de condensação e evaporação do gás adsorvido. Este processo ocorre em diferentes valores de pressão relativa e sua forma é determinada principalmente pela geometria dos poros (GREGG; SING, 1982). Tanto o perfil das isotermas,



quanto a da histerese fornecem informações a respeito da textura do sólido. A partir do gráfico da Figura 4, observamos que a histerese é do tipo H3, de acordo com a classificação da IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*)(GREGG; SING, 1982). Nesse tipo de histerese, os poros apresentam formato de cunhas, cones e/ou placas paralelas. A histerese do tipo H3 é típica de materiais contendo poros entre 2,5 e 100nm, denominados mesoporos (RODELLA, 2001).

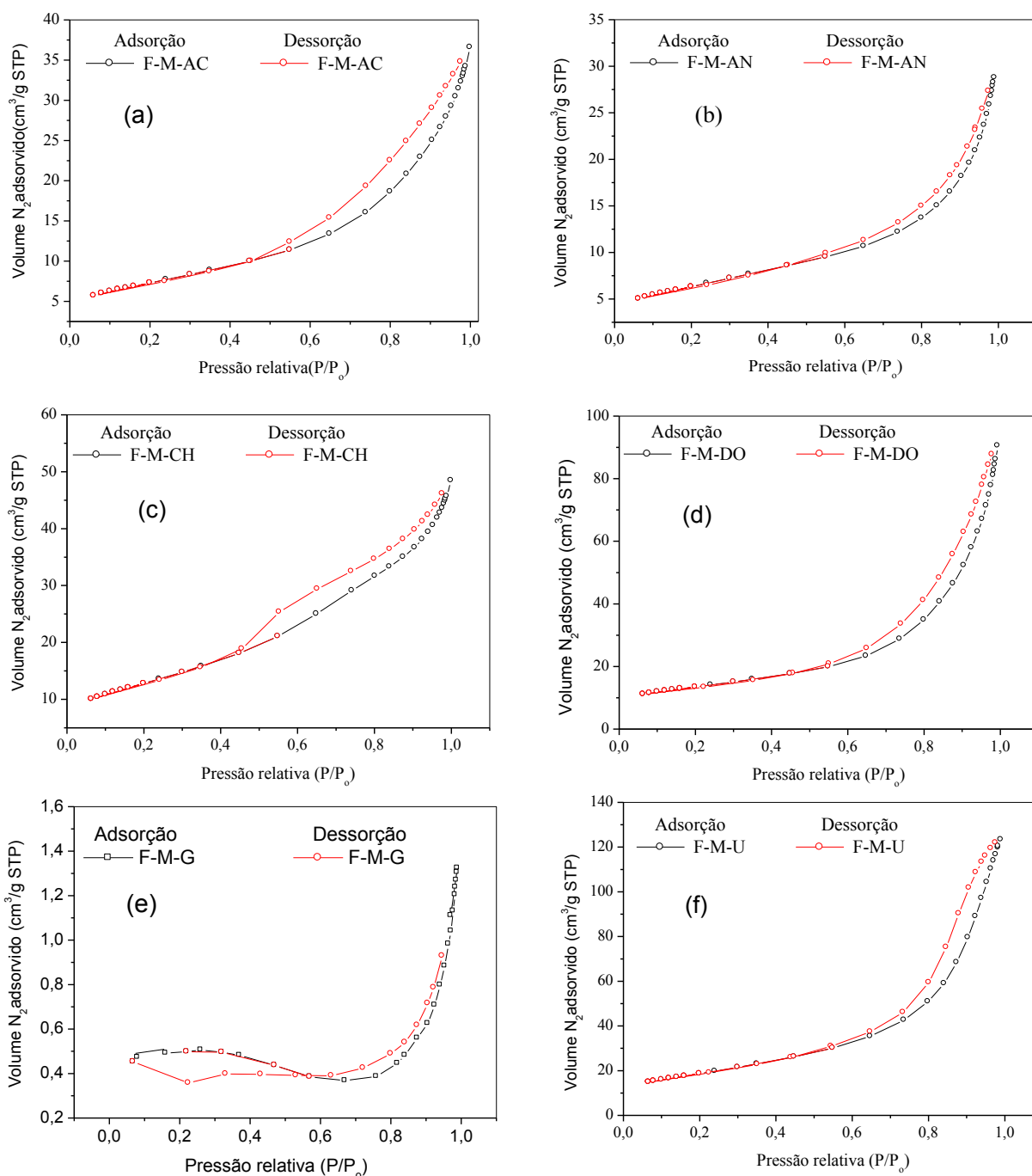
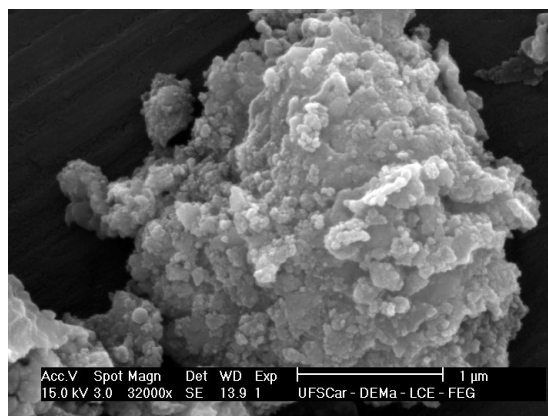
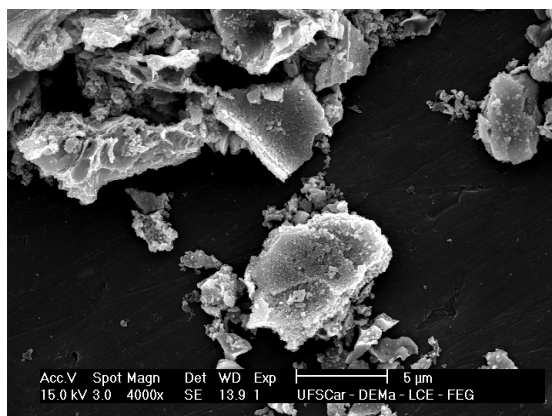


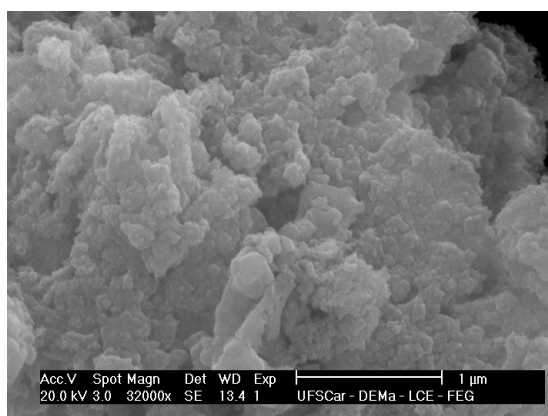
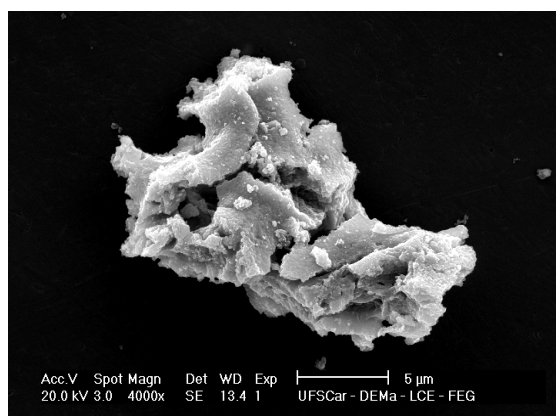
Figura 4 - Isothermas de adsorção/dessorção para os pós de ferrita Ni-Zn de composição nominal  $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$  resultantes da reação de combustão utilizando (a) ácido cítrico monohidratado, (b) anilina, (c) carbohidrazina, (d) dihidrazina oxálica, (e) glicina e (f) uréia, respectivamente, como combustível.

### Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

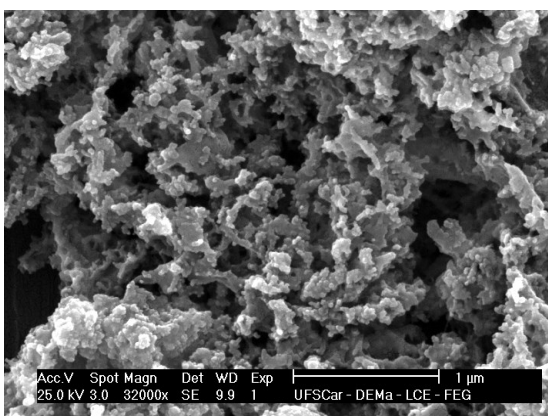
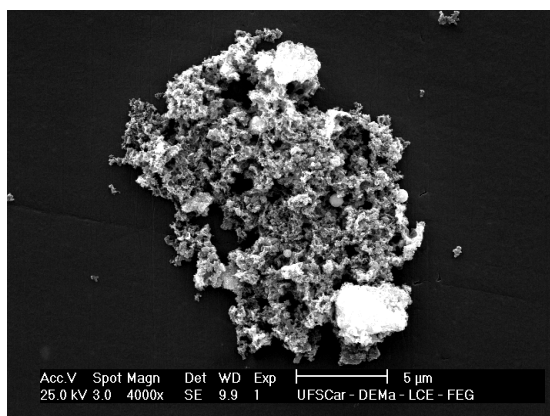
A Figura 5 apresenta os resultados da caracterização morfológica das composições de ferrita Ni-Zn obtidas por reação de combustão utilizando ácido cítrico monohidratado, anilina, carbohidrazina, dihidrazina oxálica, glicina e uréia, respectivamente, como combustível.



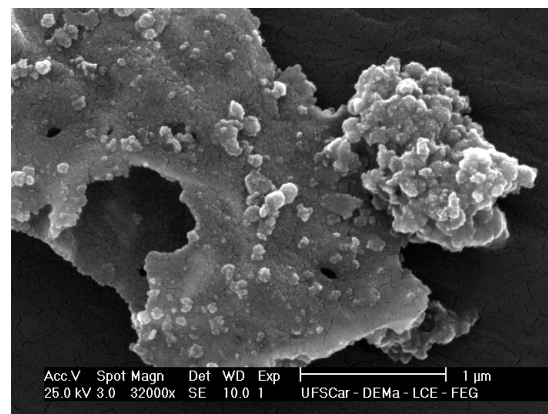
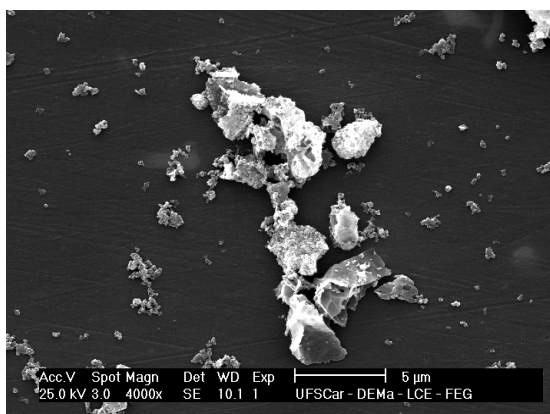
a) Ácido cítrico monohidratado – a.1) x 4K e a.2) x 32K



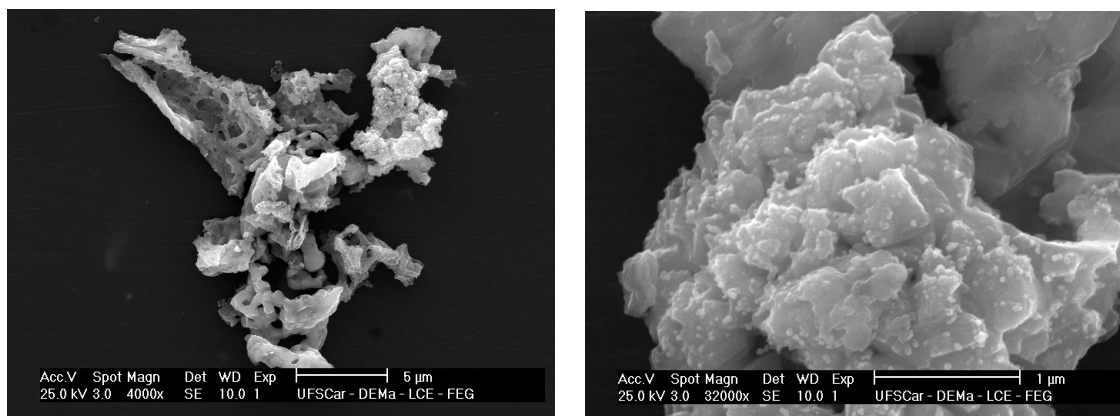
b) Anilina – b.1) x 4K e a.2) x 32K



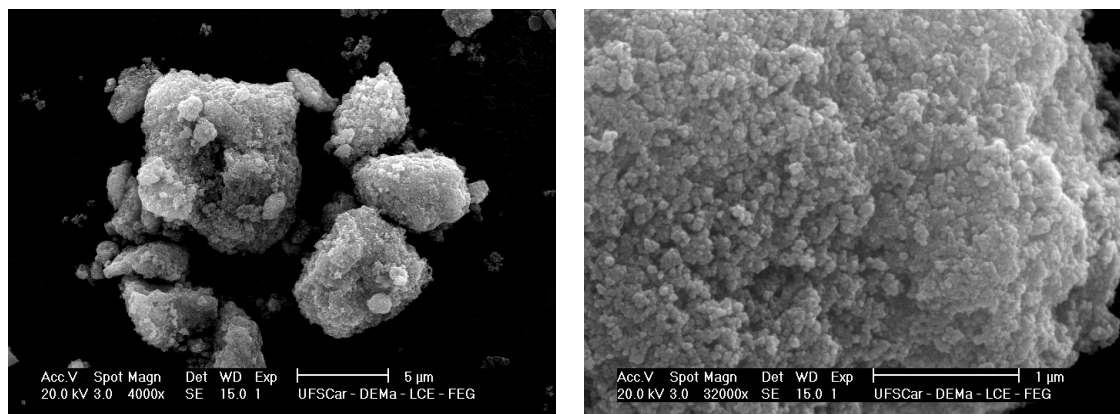
c) Carbohidrazina – c.1) x 4K e c.2) x 32K



d) Dihidrazina oxálica – d.1) x 4K e d.2) x 32K



e) Glicina – e.1) x 4K e e.2) x 32K



f) Uréia – f.1) x 4K e f.2) x 32K

Figura 5 – Microscopia eletrônica de varredura dos pós de ferrita Ni-Zn sintetizados por reação de combustão utilizando utilizando (a) ácido cítrico monohidratado, (b) anilina, (c) carbohidrazina, (d) dihidrazina oxálica, (e) glicina e (f) uréia, respectivamente, como combustível.

As figuras 5a1 e 5a2 ilustram a morfologia dos pós sintetizados com ácido cítrico monohidratado, onde se pode observar a formação de blocos irregulares constituídos de partículas com e sem pré-sinterização. Partículas pré-sinterizadas são ligadas fortemente sem porosidade interpartícula e partícula sem pré-sinterização são ligadas fracamente e tem porosidade interpartícula.

As figuras 5b1 e 5b2 ilustram a morfologia dos pós sintetizados com anilina, observando-se aglomerados em formato de novelos constituídos por partículas pré-sinterizadas as quais são ligadas fortemente sem porosidade interpartícula.

O pó sintetizado com carbohidrazina (F-M-CH) (Figuras 5c1 e 5c2) ilustra a formação de aglomerados grandes com muita porosidade, possivelmente proveniente de gases constituídos de partículas com pré-sinterização.

Observando as micrografias dos pós obtidos com dihidrazina oxálica (F-M-DO), as figuras 5d1 e 5d2 exibem aglomerados irregulares, pequenos, constituídos de partículas com e sem pré-sinterização.

As figuras 5e1 e 5e2 ilustram a morfologia dos pós sintetizados com glicina, observando-se aglomerados com formato esponjoso irregular e com muita porosidade, proveniente de gases constituídos de partículas com pré-sinterização.

Já o pó sintetizado com uréia (F-M-U) (Figuras 5f1 e 5f2) apresenta aglomerados com formato de novelos esféricos, constituídos de partículas com pré-sinterização.

## CONCLUSÕES

Por meio dos resultados obtidos pose-se concluir que:

- O processo de síntese por reação de combustão foi empregado com sucesso visto que possibilitou a obtenção de pós com partículas nanométricas e elevada área superficial. Dentre as composições estudadas,

apenas a composição F-M-G apresentou baixa área superficial (1,65 m<sup>2</sup>/g), entretanto teve o menor alargamento dos picos.

- A composição F-M-U, que utiliza a uréia como combustível, apresentou-se diferente das demais composições, ou seja, a composição F-M-U apresentou-se em grande parte amorfa. Entretanto, sua área superficial foi a maior dentre as composições estudadas (66,94 m<sup>2</sup>/g).

- Os pós produzidos por reação de combustão, utilizando como fonte de aquecimento um forno tipo mufla aquecido a 500°C, utilizando ácido cítrico, carbohidrazina, dihidrazina oxálica, glicina e uréia como combustíveis foram monofásicos, ou seja, ocorreu apenas a formação da fase majoritária Ni<sub>0,5</sub>Zn<sub>0,5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Apenas a composição F-M-AN apresentou fases secundárias.

- Os pós obtidos para todas as composições estudadas são constituídos de poros com diâmetro entre 2,5 e 100nm, por isso, denominados mesoporos.

- Todas as composições apresentaram perfis de isotermas tipo III e histerese do tipo H3.

### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao apoio financeiro do CNPq (CT-Petro/CNPq) e a Profa. Dra. Ruth H. G. A. Kiminami do DEMa/UFSCar pelas micrografias.

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BARROS, T. S. **Influência do combustível na síntese por reação de combustão de ferritas Ni-Zn**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2008, p. 64-74.

COSTA, A. C. F. M. **Síntese por reação de combustão, sinterização e caracterização de ferritas Ni-Zn**. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos (2002).

COSTA, A. C. F. M.; TORTELLA, E.; MORELLI, M. R.; KIMINAMI, R. H. G. A. Combustion Synthesis: effect of urea on the reaction and characteristics of Ni-Zn ferrite powders. **Journal of Materials Synthesis and Processing**, v. 9 p. 347-352, 2002.

DINIZ, A. P. A.; KIMINAMI, R. H. G. A.; GAMA, L.; CORNEJO, D. R.; BARROS, B. S.; COSTA, A. C. F. M. **Ferrita Mn-Zn: Avaliação das características morfológicas e propriedades magnéticas**. In: 17° CBECIMat – CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 2006, Foz do Iguaçu, PR, Brasil. Anais do 17° CBECIMat, p. 1059-1070, 2006.

FERNANDES, F. Metodologia para escolha de segmentos industriais para substituição da eletrotermia por gás. In: 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, 2005, Salvador. **Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás**, 2005, p.1-6.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, Surface and Porosity**. 2ª Edition, Academic Press, London, 1982.

HWANG, C. C., TSAI, J. S., HUANG, T. H., PENG, C. H., CHEN, S. Y. Combustion synthesis of Ni-Zn ferrite powder – influence of oxygen balance value. **Journal of Solid State Chemistry**, vol. 178, p. 382-389, 2005.

KLUNG, H.; ALEXANDER, L. **X-ray diffraction procedures**. New York: John Wiley & Sons, 1962.

JACOBS, J. P.; PONEC, V.; BRONGERSMA, H. The Surface of Catalytically Active Spinel **Journal of Catalysis**. v.147, p. 294-300, 1994.

JAIN, S. R.; ADIGA, K.C.; VERNEKER, V. P. A new approach to thermochemical calculation of condensed fuel-oxider mixture, **Combustion and Flame**, v. 40, p. 71-79, 1981.

LOUER, D.; ROISNEL, T.; **DICVOL91 for Windows**. Laboratoire de Cristalochimie, Université de Rennes I, Campus de Beaulieu, France, 1993.

REED, J. S. **Principles of ceramics processing**. New York : John Wiley & Sons, 1996.

RODELLA, C. B. **Preparação e caracterização de catalisadores  $V_2O_5$  suportados em  $TiO_2$** . 2001, 24p. Dissertação (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade de São Paulo, São Paulo.

SANTOS, P. T. A.; FREITAS, N. L.; GAMA, L.; JESUS, A. A.; ANDRADE, H. M. C.; COSTA, A. C. F. M. Síntese via reação de combustão de catalisadores de  $NiAl_2O_4$  para a reação de deslocamento de vapor d'água. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.1, 2, p. 46-54, 2006.

SOUZA, M. M. V. M. Geração de Hidrogênio a partir do Gás Natural para Células Combustíveis. **Prêmio Mercosul de Ciência e Tecnologia**, 2004.

SRIVASTAVA, C. M. IN: VISWANATHAN, B.; MURTHY, V.R.K. (EDS). **Ferrite Materials – Science and Technology**, Springer, New Delhi, p. 85, 1990.

WU, K. H.; TINGA, T. H.; LIA, M. C.; HOB, W. D. Sol-gel auto-combustion synthesis of  $SiO_2$ -doped NiZn ferrite by using various fuels. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 298 (2006) p. 25–32.