

Síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas do aluminato de zinco

M. R. Quirino^{1*}, M. J. C. Oliveira², D. Keyson¹, L. S. Neiva², J. B. L. Oliveira¹, L. Gama²

¹Departamento de Ciências Básicas e Sociais – Universidade Federal da Paraíba, CEP 58220-000, PB.

²Departamento de Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Campina Grande

Av. Aprígio Veloso, 882, CEP 58109--970, Campina Grande – PB

(Recebido em 11/05/2012; revisado em 08/08/2011; aceito em 03/12/2012)

(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

Resumo:

O $ZnAl_2O_4$ é um material com alta estabilidade térmica e resistência mecânica, devido a estas propriedades, são utilizados ora como catalisador ora como suporte. Neste trabalho, o $ZnAl_2O_4$ foi sintetizado através do método hidrotérmico assistido por micro-ondas (HMO) em três tempos de sínteses diferentes (30, 60, 120 minutos) aplicando uma temperatura de 180°C, utilizando apenas $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ e ureia como precursor, sem a presença de solventes orgânicos e/ou direcionadores. Os difratogramas de Raios-X, mostraram que o aluminato de zinco apresentou estrutura cúbica sem a presença de fases secundárias. Medidas de adsorção de nitrogênio (BET) revelaram áreas superficiais de 226,45, 241,22 e 243,49 $m^2 \cdot g^{-1}$ para estes pós nanométricos sintetizados em 30, 60 e 120 minutos, respectivamente. Com utilização do método hidrotérmico assistido por micro-ondas, foi possível sintetizar o aluminato de zinco com alta área superficial, aplicando baixa temperatura e curto período de tempo.

Palavras-chave: Micro-ondas; hidrotérmico; aluminato de zinco; alta área superficial.

Abstract:

The $ZnAl_2O_4$ is a material with high thermal stability and high mechanical strength, due to these properties is used as a catalyst or support. In this work, the zinc aluminate spinels were synthesized by microwave-hydrothermal method (HMO) in three different times (30, 60 and 120 minutes) at low temperature (180°C), using only $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ and urea as a precursors without organic solvents or templates. The X-ray diffraction showed that the $ZnAl_2O_4$ present a cubic structure without secondary phases. The nitrogen adsorption isotherm measurements (BET) revealed a high surface area (226.45; 241.22 and 243.49 $m^2 \cdot g^{-1}$) for nanopowder synthesized in 30, 60 and 120 minutes, respectively. By using microwave hydrothermal method, it was possible synthesize zinc aluminate with high surface area, applying low temperature and short time.

Keywords: Microwaves; hydrothermal; zinc aluminate; high surface area

1. Introdução

O espinélio aluminato de zinco ($ZnAl_2O_4$) tem sido objeto de estudo por apresentar propriedades que o tornam um material promissor, como alta resistência mecânica atribuída a sua microestrutura refinada e ainda, um material de alta temperatura [1]. Apresenta estabilidade térmica podendo ser aplicado como um catalisador ou suporte para processos que utilizam altas temperaturas [2]. É um espinélio tecnologicamente importante, pois apresenta propriedades estruturais, elásticas, termofísicas e dielétricas [3]. Por apresentar estas características, o $ZnAl_2O_4$ é empregado como catalisador heterogêneo de diferentes reações, como a acetilação de aminas, álcoois e fenóis sem uso de solventes [4], na combustão do iso-butano [5]; oxidação da fuligem [6],

redução de gases CO e NO [7] e ainda, apresenta um futuro potencial como na aplicação de implantes biomédicos [8]. Muitas técnicas utilizadas para obtenção deste óxido misto de alumínio e zinco utilizam altas temperaturas, como sol-gel [9]; precursores dicarboxilados [10]; co-precipitação [4]; Pechine [11] e combustão [12]; o que geralmente resulta em áreas superficiais relativamente baixas [10,11,12]. Uma técnica que utiliza baixas temperaturas é a síntese hidrotérmica convencional, no entanto, geralmente apresenta prolongados tempos de síntese [2,13]. O método hidrotérmico combinado com energia de micro-ondas (HMO) tem como diferencial utilizar baixas temperaturas e curto tempo de síntese [14,15]. A aceleração da reação é possível devido a habilidade do campo eletromagnético das micro-ondas acoplarem diretamente com o material e/ou solvente polar

*Email: maxrochaq@gmail.com (M. R. Quirino)

[16], resultando em uma cinética acelerada para obtenção de pós cerâmicos [14,15]. Em um estudo comparativo entre o método hidrotérmico assistido por micro-ondas e o convencional, Kormaneni et al (2002) [17], observaram que a taxa de aquecimento é muito rápida no processo hidrotérmico assistido por micro-ondas devido ao aquecimento dielétrico direto do líquido, enquanto que o convencional é indireto (condutividade do calor de fora para dentro). Dependendo da temperatura e das condições do recipiente da reação, cerca de 60 a 100 minutos são necessários para aquecer a água de 100-150°C sob condições hidrotermais convencionais, enquanto que apenas 1 a 3 minutos aplicando as micro-ondas para atingir a mesma temperatura. Devido a estas vantagens do método e propriedades do material, o objetivo deste trabalho é sintetizar o aluminato de zinco monofásico com alta área superficial, através do método hidrotérmico assistido por micro-ondas, sem a utilização de surfactantes, direcionadores e/ou solventes orgânicos, assim como obter sua caracterização textural e morfológica.

2. Materiais e Métodos

2.1. Experimental

O aluminato de zinco foi obtido a partir de 8×10^{-3} mol de nitrato de alumínio, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e 4×10^{-3} mol de nitrato de zinco $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e 40×10^{-3} mol de ureia ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$). Os precursores foram acondicionados em um becker de 500mL e em seguida, dissolvidos em 160mL de água deionizada, sob constante agitação até completa dissolução dos reagentes. A agitação permaneceu por mais 15 minutos a temperatura ambiente. A solução límpida resultante foi acondicionada em uma autoclave de teflon e colocada no interior do reator hidrotérmico de micro-ondas modelo HMO100 INOVTEC ($f=2,45\text{Hz}$ e $P=900\text{W}$). O sistema reacional foi submetido a um tratamento hidrotérmico aplicando uma temperatura de 180°C com taxa de aquecimento de 20°C/minuto por 30 minutos para obter a amostra 1 (ZAT0.5), por 60 minutos para obter a amostra 2 (ZAT1) e 120 minutos para obter a amostra 3 (ZAT2). Depois do tratamento hidrotérmico, a autoclave foi resfriada até temperatura ambiente naturalmente. O pH final do sistema foi 10. O precipitado branco foi coletado, centrifugado e lavado com água deionizada até pH=7. Então o pó foi seco em estufa a uma temperatura controlada de 120°C por 12 horas.

2.2. Caracterização

Os pós obtidos foram caracterizados através de difração de Raios-X (DRX) utilizando um difratômetro de Raios-X SHIMADZU - modelo XRD 6000 com radiação $K\alpha$ do Cu ($\lambda = 1,5418\text{Å}$), varredura de 5 a 85° e passo 0,02°/min. O tamanho médio de cristalito foi estimado a partir da linha de

alargamento do pico de maior intensidade (311), através de deconvolução da linha de difração do silício policristalino (padrão) utilizando-se a equação de Scherrer [18]. Os parâmetros de rede experimentais foram calculados através do uso do programa REDE 93 desenvolvido na Unesp-Araraquara baseado no método dos mínimos quadrados. A morfologia dos pós foram observadas através do microscópio de varredura eletrônica (FEG-SEM PHILIPS, modelo XL30). As características texturais das amostras (área de superfície específica, tamanho médio de poro e volume de poro) foram determinadas por adsorção de nitrogênio, utilizando as técnicas desenvolvidas por Brunauer, Emmett e Teller (BET) e Barrett, Joyner e Halenda (BJH) (Micrometrics modelo ASAP 2000).

3. Resultados e Discussão

A Figura 1 expõe os difratogramas das amostras de ZnAl_2O_4 ZAT0.5, ZAT1 e ZAT2 dos pós obtidos através do método HMO processados em temperatura de 180°C por 30, 60 e 120 minutos, respectivamente.

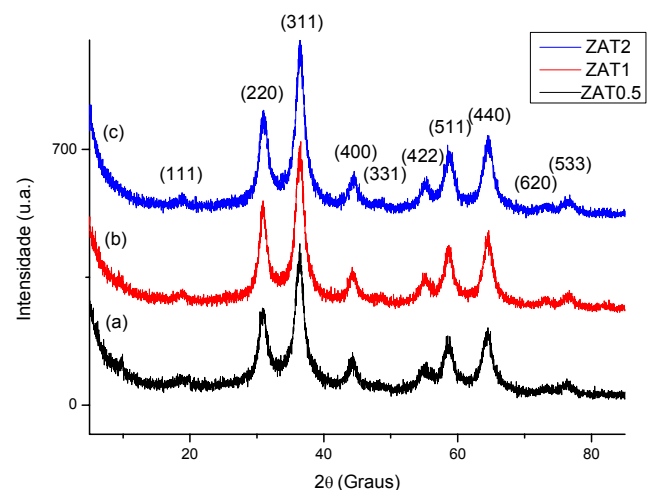


Figura 1. Difratogramas de Raios – X do ZnAl_2O_4 processado através do método HMO a 180°C: (a) 30 minutos; (b) 60 minutos e (c) 120 minutos.

Em todos os difratogramas foram obtidas as fases de aluminato de zinco sem presença de impurezas. Portanto, as amostras são formadas por um material monofásico e todos os picos estão indexados a fase espinélio ZnAl_2O_4 com grupo espacial $Fd\bar{3}m$ de acordo com a ficha padrão JCPDS 05-0669. Estes resultados evidenciam que o método é efetivo na formação deste espinélio quando submetido a baixas temperaturas e tempos de processamento reduzidos; partindo-se dos nitratos dos cátion metálicos, sem a adição de solventes orgânicos e/ou direcionadores. A Tabela 1, mostra os tamanhos de cristalito (TC) e os parâmetros de rede dos pós

de aluminato de zinco obtidos pelo método HMO para as amostras ZAT0.5; ZAT1 e ZAT2, obtidas a 180°C nos tempos de 30, 60 e 120 minutos, respectivamente.

Tabela 1. Tamanho de cristalito e parâmetros de rede das amostras obtidas através do método hidrotérmico assistido por micro-ondas.

Amostra	TC (nm)	Parâmetros de Rede a=b=c(Å)
ZAT0.5	5,73	8,17
ZAT1	5,94	8,17
ZAT2	5,72	8,13

O tamanho de cristalito não variou consideravelmente de acordo com o tempo de reação, porém, para todos os tempos de síntese aplicados, foi possível observar a característica nanométrica do pó (5,72-5,94nm). Isto ocorre devido as baixas temperaturas de trabalho aplicadas no método hidrotérmico assistido por micro-ondas, o que resulta na formação de cristalitos extremamente pequenos [14,15]. As técnicas que utilizam altas temperaturas para a síntese do $ZnAl_2O_4$, apresentam tamanho de cristalitos bem superiores, quando comparados com o método HMO; como no caso dos precursores dicarboxilados (35nm-96nm) [10], da combustão (23,48nm) [12] e dos precursores poliméricos (20,00nm) [11].

Os parâmetros de rede obtidos através do programa REDE 93 foram 8,17, 8,17 e 8,13Å para as amostras sintetizadas em 30, 60 e 120 minutos. Estes parâmetros encontram-se pouco superiores aos da ficha JCPDS 05-0669, porém estão de acordo com a literatura [19], onde através do método hidrotérmico, o $ZnAl_2O_4$ também apresentou uma discreta expansão da estrutura cristalina, podendo ser originado pela tensão de superfície dos nanocristais.

As Figuras 2, 3 e 4 apresentam o aspecto morfológico das amostras de aluminato de zinco ZAT0.5, ZAT1 e ZAT2.

Através das micrografias foram observadas que morfologia das amostras ZAT0.5, ZAT1 e ZAT2, obtidas através do método HMO, apresentam uma tendência ao estado de agregação das partículas, onde levam a formação de estruturas de aglomerados porosos, com morfologia irregular. Observa-se que as amostras são constituídas de aglomerados menores adsorvidos em aglomerados maiores. Esta tendência ao estado de aglomeração ocorre devido a atração interpartículas nanoestruturadas (5,73, 5,94 e 5,72nm observadas por DRX), as quais constituem estes clusters.

As características texturais das amostras de aluminato de zinco obtidas através dos métodos BET e BJH estão representados na Tabela 2.

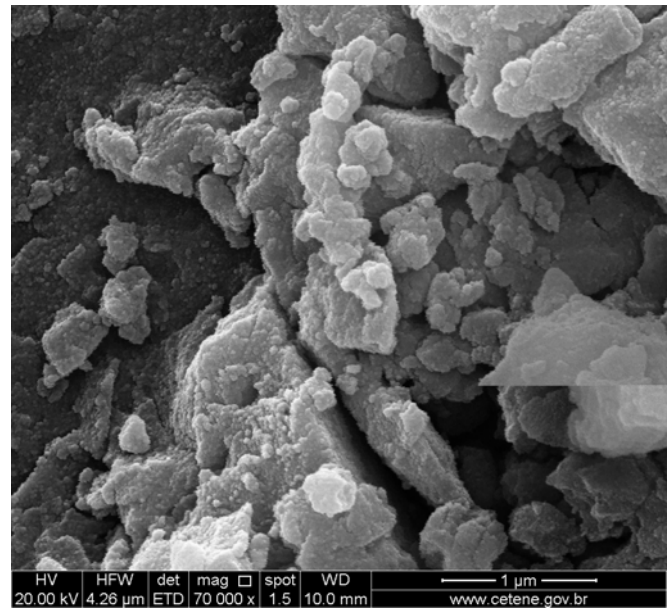


Figura 2. Micrografia obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) amostra de $ZnAl_2O_4$ processada através do método HMO a 180°C por 30 minutos.

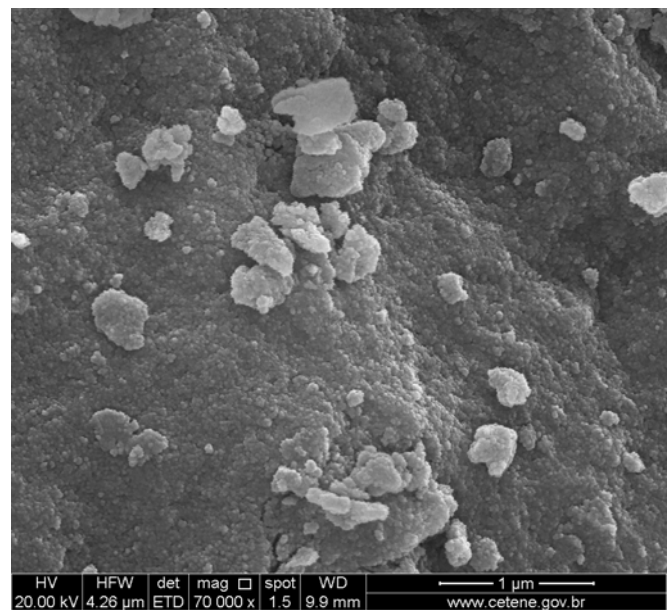


Figura 3. Micrografia obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para amostra de $ZnAl_2O_4$ processada através do método HMO a 180°C por 60 minutos.

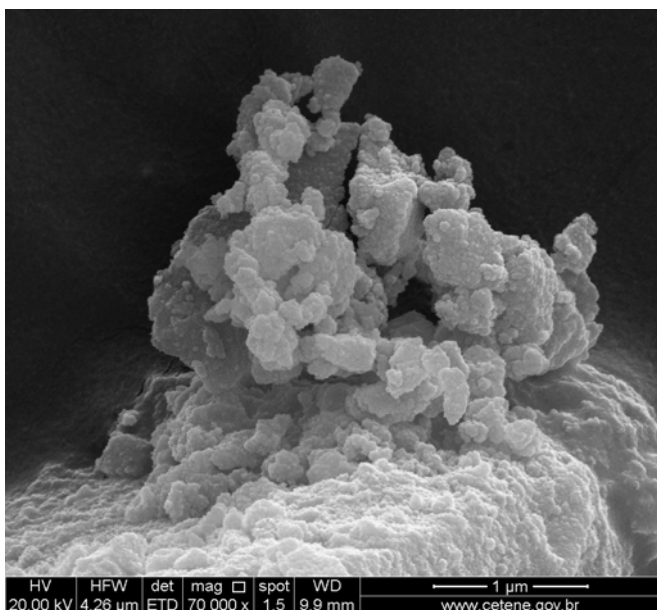


Figura 4. Micrografia obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para amostra de $ZnAl_2O_4$ processada através do método HMO a $180^\circ C$ por 120 minutos.

Tabela 2. Características texturais das amostras de alumianto de zinco obtidos pelo método BET (área superficial) e BJH (diâmetro médio do poro).

Amostra	Área de Superfície ($m^2 \cdot g^{-1}$)	Diâmetro médio do poro (nm)
ZAT0.5	226.45	3.265
ZAT1	241.22	3.334
ZAT2	243.49	3.429

Todas as amostras apresentam altas áreas de superfície, onde a amostra ZAT2 apresentou uma área ligeiramente maior quando comparada com as demais. Este resultado está congruente com Zawadzki et al (2006) [15], onde o $ZnAl_2O_4$ foi sintetizado pelo mesmo método, porém utilizando temperatura de $200^\circ C$ e precursores diferentes, e o material apresentou área de $220 m^2 \cdot g^{-1}$. Estes valores de áreas de superfície para o $ZnAl_2O_4$ apresentam-se muito superiores quando comparados com os obtidos por outras rotas sintéticas que utilizam temperaturas maiores. Farhad et al (2010) [4] sintetizaram o alumianto de zinco através do método de coprecipitação com área superficial de $86 m^2 \cdot g^{-1}$. Nikumb et al (2010) [10] obtiveram amostras, que dependendo do precursor, as áreas superficiais variaram entre $25,36 - 59,57 m^2 \cdot g^{-1}$. Costa et al (2006) [12] produziram pó de $ZnAl_2O_4$ com área superficial de $125,19 m^2 \cdot g^{-1}$ através do método de combustão.

Esta variação na área de superfície das amostras obtidas neste trabalho, provavelmente ocorre devido a processos de cristalização-dissolução e recristalização sob pressão autôgena

durante a síntese hidrotérmica via micro-ondas. Luo et al (2008) [20] observou que o $BaMoO_4$ obtido via síntese hidrotérmica convencional são sintetizados via mecanismos de cristalização - dissolução-recristalização - auto-montagem, que evidenciou alterações morfológicas no material e possivelmente mudanças nas áreas superficiais.

O método hidrotérmico assistido por micro-ondas foi eficiente na síntese do $ZnAl_2O_4$ em curto tempo e com uma das áreas superficiais mais altas já reportadas na literatura, devido a temperatura baixa utilizada por este método.

O diâmetro médio do poro aumentou com o tempo de síntese, e também apresentou-se diretamente proporcional a área de superfície específica de cada amostra, porém esta variação não foi significativa entre as amostras sintetizadas. De acordo com a literatura, todas as amostras sintetizadas foram classificadas como mesoporosas, porém, com poros próximos do limite superior da microporosidade (2nm) [21].

As isotermas de adsorção/dessorção de N_2 mensuradas para as amostras ZAT0.5, ZAT1 e ZAT2 estão representadas nas Figuras 5, 6 e 7, respectivamente.

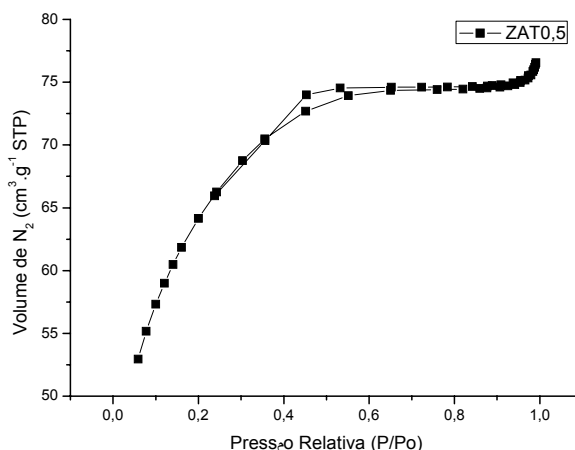


Figura 5. Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 para as amostras de $ZnAl_2O_4$ sintetizadas através do HMO a uma temperatura de $180^\circ C$ por 30 minutos.

Através da observação das isotermas de adsorção/dessorção, todas as amostras obtidas em diferentes tempos apresentaram padrão da curva tipo II de acordo com a classificação BDDT [22]. O comportamento destas amostras de alumianto de zinco foram característicos de pós mesoporosos, apresentando Loop de histerese do tipo H-3. Estes mesoporos em geral estão associados a agregados não rígidos de partículas, onde os poros apresentam morfologia de cunha, cones e/ou placas paralelas.

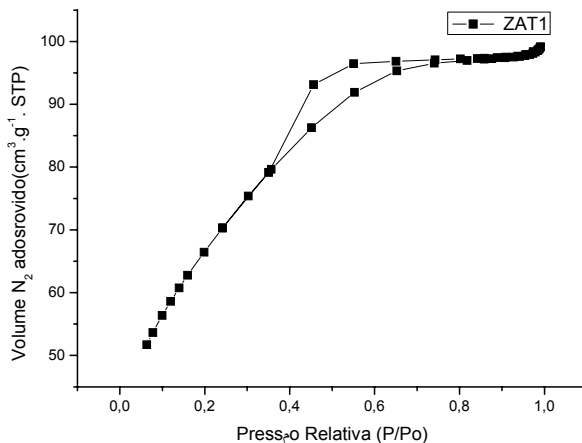


Figura 6. Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 para as amostras de $ZnAl_2O_4$ sintetizadas através do HMO a uma temperatura de $180^\circ C$ por 60 minutos.

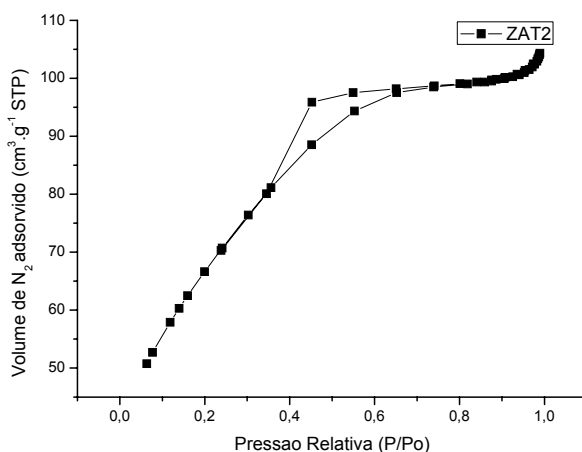


Figura 7. Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 para as amostras de $ZnAl_2O_4$ sintetizadas através do HMO a uma temperatura de $180^\circ C/120$ minutos.

4. Conclusões

O método hidrotérmico assistido por micro-ondas, foi eficaz na obtenção do espinélio aluminato de zinco em condições brandas de síntese, ou seja, baixa temperatura e curto tempo de processamento, ao contrário de outros métodos de síntese que requerem altas temperaturas de calcinação, e ainda, sem utilização de solventes orgânicos e/ou direcionadores. As amostras do material obtidas neste trabalho apresentaram partículas com dimensões nanométricas, aglomerados com morfologia irregular e altas

áreas de superfície específica, confirmados pelas técnicas de DRX, MEV e BET, respectivamente.

Referências

- [1] Tzing, W. S., Tuan, W. H. The strength of duplex Al_2O_3 - $ZnAl_2O_4$ composite. *Journal of Materials Science Letters*, v.15, n. 16, p. 1395 – 1396, 1996.
- [2] Zawadzki, M., Wrzyszc, J. Hydrothermal synthesis of nanoporous zinc aluminate with high surface área. *Materials Research Bulletin*, v. 35, p. 109 – 114, 2000.
- [3] Van Der Laag, N. J., Snel, M. D., Magusin, P. C. M. M., With, G. Structural, elastic, thermophysical and dielectric properties of zinc aluminate ($ZnAl_2O_4$). *Journal of the European Ceramic Society*, v. 24, p. 2417-2424, 2004.
- [4] Farhadi, S., Panahandehjoo, S. Spinel-type aluminate ($ZnAl_2O_4$) nanoparticles prepared by the co-precipitation method: A novel, green and recyclable heterogeneous catalyst for the acetylation of amines, alcohols and phenols under solvent-free conditions. *Applied Catalysis A: General*, v. 382, p. 293-302, 2010.
- [5] Staszak, W., Zawadzki, M. M., Okal, J. Solvothermal synthesis and characterization of nanosized zinc aluminate spinel used in iso-butane combustion. *Journal of Alloys and compounds* .v.492, p.500-507, 2010.
- [6] Zawadzki, M., Staszak, W., López-Suarez, F. E., Illan-Gomez, M. J., Bueno-López, A. Preparation, characterization and catalytic performance for soot oxidation of copper-containing $ZnAl_2O_4$ spinels. *Applied Catalysis A: General*, v. 371, p. 92-98, 2009.
- [7] Giannakas, A. E., Ladavos, A. K., Arnatas, G. S., Pomonis, P. J. Surface properties, textural features and catalytic performance for $NO + CO$ abatement of spinels MA_2O_4 ($M = Mg, Co$ and Zn) developed by reverse and bicontinuous microemulsion method. *Applied Surface Science*, v. 253, p.6969 – 6979, 2007.
- [8] Alvarez-Pérez, M. A., Bello, J. S., Hipolito, M. G., Franco, J. L. S., Hernández, J. F., Islas, J. A. J., Fregoso, O. A. InVitro Studies of Osteoblasts Response Onto Zinc Aluminate Ceramic Films. *Materials Research*, v.12, n. 4, p. 509 – 515, 2009.
- [9] Charinpanitkul, T., Poommarin, P., Wongkaew, A. Kim, K. S. Dependence of zinc aluminate microscopic structure on its synthesis. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 15, p. 163-166, 2009.
- [10] Nikumbh, A. K., Adhyapak, P. V. Synthesis, properties and optimization of the rheological behaviors on alumina and zinc aluminate powders obtained from dicarboxylate precursors. *Powder Technology*, v. 202, p. 14 – 23, 2010.
- [11] Gama, L., Ribeiro, M. A., Barros, B. S., Kiminami, R. H. A., Weber, I. T., Costa, A. C. F. M. Synthesis and characterization of the $NiAl_2O_4$, $CoAl_2O_4$ and $ZnAl_2O_4$

- spinel by the polymeric precursors method. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 483, p. 453 – 455, 2009.
- [12] Costa, A. C. F. M., Vieira, D. A., Lula, R. P. T., Andrade, H. M. C., Sousa, E. C., Gama, L. Santos, P. T. A. Preparação do Suporte $ZnAl_2O_4$ via Reação de Combustão e sua Caracterização. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 01, p. 37 – 45, 2006.
- [13] Chen, Z., Shi, E., Zheng, Y., Li, W., Wu, N. Zhong, W. Synthesis of mono-dispersed $ZnAl_2O_4$ powders under hydrothermal conditions. *Materials Letters*, v.56, p. 601-605, 2002.
- [14] Zhu, Z., Li, X., Zhao, Q., Liu, S., Hu, S., Chen, G. Facile solution synthesis and characterization of porous cubic-shaped superstructure of $ZnAl_2O_4$. *Materials Letters*, v. 65, p.194 – 197, 2011.
- [15] Zawadzki, M. Synthesis of nanosized and microporous zinc aluminate spinel by microwave assisted hydrothermal method (microwave-hydrothermal synthesis of $ZnAl_2O_4$). *Solid States Sciences*, v. 8, p.14 – 18, 2006.
- [16] Thostenson, E.T., Chou, T.W. Microwave processing: fundamentals and applications. *Composites: Part A*, v. 30, p.1055–1071, 1999.
- [17] Komarneni, S., Katsuki, H. Nanophase materials by a novel microwave-hydrothermal process. *Pure applied Chemistry*. v.74, n. 9, p.1537-1543, 2002.
- [18] Klung, H., Alexander, L., In “X-ray diffraction procedures”, Wiley, New York, EUA, 1962, p.491.
- [19] Chen, Z., Shi, E., Li, W., Zheng, Y., Wu, N., Zhong, W. Particle Size Comparison of Hydrothermally Synthesized Cobalt and Zinc Aluminate Spinel. *J. of Am. Ceram. Soc.*, v. 85, n. 12, p. 2949 – 2955, 2002.
- [20] LUO, Z., LI, H., SHU, H., WANG, K. XIA, J. YAN, Y. Synthesis of $BaMoO_4$ nestlike Nanostructures Under a New Growth Mechanism. *Crystal Growth & Design*, v. 8, n. 7, p.2275 – 2281, 2008.
- [21] Flory, P. J., In “Principles Of Polymer Chemistry”, Cornell University”, Corneel University Press: Ithaca, NY, Chapter IX, 1953.
- [22] Braunauer, S., Demis, L. S., Deming, W. S., Teller, E. On a Theory of the Van Der Waals adsorption gases, *Journal of the American Chemical Society*, v. 62, p. 1723 – 1732, 1940.