



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS



ELVIA LEAL

**EFEITO DO COMBUSTÍVEL E DA FONTE DE AQUECIMENTO NA REAÇÃO DE
COMBUSTÃO DO $ZnAl_2O_4$ E AVALIAÇÃO DO SEU DESEMPENHO NA
PRODUÇÃO DE BIODIESEL POR TRANSESTERIFICAÇÃO**

CAMPINA GRANDE
2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS

ELVIA LEAL

EFEITO DO COMBUSTÍVEL E DA FONTE DE AQUECIMENTO NA REAÇÃO DE
COMBUSTÃO DO $ZnAl_2O_4$ E AVALIAÇÃO DO SEU DESEMPENHO NA
PRODUÇÃO DE BIODIESEL POR TRANSESTERIFICAÇÃO

Tese submetida à Universidade Federal de
Campina Grande como parte dos requisitos
para a obtenção do título de Doutor em
Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientadora: Dr^a. ANA CRISTINA F. DE MELO COSTA (UAEMa/UFCG)
Co-Orientadora: Dr^a. SIMONI MARGARETI P. MENEGHETTI (IQB/UFAL)

CAMPINA GRANDE
2013



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCC

L435e

Leal, Elvia.

Efeito do combustível e da fonte de aquecimento na reação de combustão do $ZnAl_2O_4$ e avaliação do seu desempenho na produção de biodiesel por transesterificação / Elvia Leal. – Campina Grande, 2013.

134 f. : il. color.

Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.

Orientadoras: Profª. Dra. Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa, Profª. Dra. Simoni Margareti P. Meneghetti.

Referências.

1. Síntese por Combustão. 2. $ZnAl_2O_4$. 3. Combustível. 4. Fonte de Aquecimento. 5. Biodiesel. 6. Transesterificação. I. Título.

CDU 622.61(043)

**EFEITO DO COMBUSTÍVEL E DA FONTE DE AQUECIMENTO NA REAÇÃO DE
COMBUSTÃO DO $ZnAl_2O_4$ E AVALIAÇÃO DO SEU DESEMPENHO NA
PRODUÇÃO DE BIODIESEL POR TRANSESTERIFICAÇÃO**

ELVIA LEAL

Tese **Aprovada com Distinção** em 22/02/2013 pela banca examinadora
constituída pelos seguintes membros:



Dr.^a. Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa (UAEMa/UFCG)

Orientadora



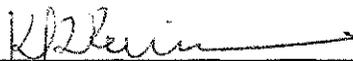
Dr.^a. Normanda Lino de Freitas (UATEC/UFCG)

Examinadora Interna



Dr.^a. Laédna Souto Neiva – Pesquisadora PNPd (UAEMa/UFCG)

Examinadora Externa



Dr. Kleber Ricardo de Oliveira Pereira (Pesquisador/UFCG)

Examinador Externo



Dr. Vice-mário Simões Silva (UAEQ/UFCG)

Examinador Externo

AGRADECIMENTOS

A Deus.

Aos meus pais, Euclides e Teresinha, que estão sempre do meu lado me dando suporte.

À Profa. Dra. Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa, pela orientação e ensinamentos, além da inestimável atenção dedicada durante todo o desenvolvimento deste trabalho.

À Profa. Dra. Simoni Margareti P. Meneghetti pela co-orientação prestada e aos professores Dr. Hélio de Lucena Lira, Dra. Wilma Nunes C. Carvalho, Dra. Normanda Lino de Freitas, Dr. Romualdo Rodrigues Menezes e Dra. Líbia de Sousa C. Oliveira pelas colaborações dadas durante a pesquisa.

Aos colegas Bruno Brito Dantas e Joelda Dantas pelo apoio dado na parte laboratorial.

A CAPES, pela concessão da bolsa de estudos para execução deste trabalho.

À Profa. Dra. Ruth Herta Goldschmidt Aliaga Kiminami, do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar, pela realização das análises de MEV e MET.

À Dra. Daniela Costa Barbosa, do Instituto de Química e Biotecnologia da UFAL, pela realização da caracterização do óleo de soja e dos testes catalíticos.

À OXITENO pela realização da análise do teor de carbono.

A todos que contribuíram de forma direta ou indireta para a realização deste trabalho, incluindo colegas, professores e funcionários da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da UFCG.

RESUMO

O ZnAl_2O_4 é um espinélio normal do tipo AB_2O_4 , cujos mecanismos de crescimento e suas propriedades estruturais vem sendo alvo de extensivas investigações. Uma interessante característica comum aos espinélios é a absorção de uma grande quantidade de cátions em sua estrutura, o que confere a cada uma das fases resultantes propriedades físicas e químicas diferentes. Logo, o presente trabalho tem como base a preparação do ZnAl_2O_4 por reação de combustão, visando avaliar a influência do tipo de combustível e do tipo de fonte de aquecimento sobre a estrutura e morfologia das amostras sintetizadas, além de avaliar seu desempenho como catalisador na transesterificação do óleo de soja para obtenção do biodiesel. Como fontes de aquecimento foram utilizadas uma base cerâmica resistiva e um forno tipo mufla, e como combustível, foram utilizados o ácido cítrico monohidratado, a anilina, a carbohidrazina, a glicina e a ureia. Durante as sínteses foram realizadas as medições do tempo e da temperatura da chama de combustão. As amostras foram caracterizadas por DRX, FTIR, análise granulométrica, análise textural, teor de carbono, MEV e MET. As reações de transesterificação foram realizadas em duas condições: 1) razão molar metanol/óleo/catalisador de 600/100/1, temperatura de 150°C e tempo reacional de 1h; e, 2) razão molar metanol/óleo/catalisador de 2700/100/4, temperatura de 200°C e tempo reacional de 4h. Os resultados mostraram que as sínteses conduzidas no forno mufla alcançaram temperaturas de combustão maiores que às conduzidas na base cerâmica e que o tipo de combustível influenciou de forma significativa nas características estruturais e morfológicas das amostras. Todas as amostras apresentaram a formação da fase majoritária do espinélio ZnAl_2O_4 , com exceção das amostras sintetizadas com ácido cítrico que apresentaram característica amorfa. O ZnAl_2O_4 monofásico apenas foi obtido pela amostra sintetizada com ureia na base cerâmica, as demais apresentaram as fases segregadas ZnO e Al_2O_3 . Os espectros de FTIR confirmaram a presença do ZnAl_2O_4 pelas bandas de vibrações Al-O e O-Al-O no intervalo de 450-700 cm^{-1} . As análises de distribuição granulométrica, MEV, MET e teor de carbono mostraram que todas as amostras apresentaram caráter morfológico com base em aglomerados de nanopartículas fortemente ligadas, porém com aspectos diferenciados característicos de cada amostra, e percentuais de carbono variando de 0,24 a 17,5%. Mediante as análises de adsorção de N_2 , as amostras apresentaram área superficial com valores variando entre 3,9 e 29,7 m^2/g . O teste catalítico realizado no processo de transesterificação do óleo de soja mostrou que para as condições brandas adotadas, as amostras apresentaram baixa atividade catalítica, alcançando um rendimento de apenas 5%, referente ao uso da amostra sintetizada com glicina na base cerâmica, e que em condições mais severas, esse rendimento subiu para 91,6%.

ABSTRACT

ZnAl₂O₄ is a normal spinel of the AB₂O₄ type, whose growth mechanisms and its structural properties have been aim of extensive investigations. An interesting common feature to the spinels is the absorption of a large amount of cations in its structure, which gives each of the resulting phases different physical and chemical properties. Therefore, the present work is based on the synthesis of ZnAl₂O₄ by combustion reaction technique, in order to evaluate the influence of the fuel kind and of the external heating kind over the structure and morphology of the synthesized samples, besides evaluation in their performance as catalyst on the transesterification reaction of soybean oil for biodiesel production. As heating source were used a resistive ceramic base and a muffle furnace, and as fuel were used citric acid monohydrate, aniline, carbohydrazide, glycine and urea. During the synthesis were carried out measurements of the time and temperature combustion flame. The samples were characterized by XRD, FTIR, granulometric analysis, textural analysis, carbon content, SEM, and TEM. The transesterification reactions were carried out under two conditions: 1) methanol/oil/catalyst molar ratio of 600/100/1, temperature of 150°C, and reaction time of 1h; and, 2) methanol/oil/catalyst molar ratio of 2700/100/4, temperature of 200°C and reaction time of 4h. The results showed that the syntheses conducted in the muffle furnace reached combustion temperatures greater than those conducted in the ceramic base, and that the fuel kind had a significant influence on the structural and morphological characteristics of the samples. All samples presented the formation of ZnAl₂O₄ spinel as majority phase, with exception of the samples synthesized with citric acid that presented amorphous characteristic. ZnAl₂O₄ monophasic was only able to be obtained by the sample synthesized with urea using the ceramic base as heating source, the other ones showed ZnO and Al₂O₃ as segregated phases. FTIR spectra confirmed the presence of ZnAl₂O₄ by the typical O-Al-O vibrations bands at around 450-700 cm⁻¹. The analysis of granulometry, SEM, TEM, and content carbon showed that all samples presented morphologic character based on agglomerates of strongly linked nanoparticles, but with different aspects characteristic of each sample, and carbon content ranging from 0.24 to 17.5%. According to the results of the N₂ adsorption, the samples showed surface area with values ranging from 3.9 to 29.7 m²/g. The catalytic test carried out in the transesterification of soybean oil showed that for the mild conditions adopted, the samples presented low catalytic activity, reaching a yield of just 5%, referring to the use of the sample synthesized with glycine in the ceramic base, and that, in more severe conditions, such yield increased to 91.6%.

PUBLICAÇÕES

LEAL, E.; BARBOSA, D. C.; SOUZA, F. T. C.; MENEGHETTI, M. R.; MENEGHETTI, S. M. P.; COSTA, A. C. F. M., Avaliação de $ZnAl_2O_4$, obtido pelo método de combustão, em reações de transesterificação e esterificação. In: Anais do 4º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel. Belo Horizonte, MG, 2010. Resumo Expandido.

LEAL, E.; VIANA, K. M. S.; KIMINAMI, R. H. G. A.; BARBOSA, D. C.; MENEGHETTI, S. M. P.; COSTA, A. C. F. M.; LIRA, H. L., Preparation of $ZnAl_2O_4$ catalytic support by combustion reaction: influence of type of heating source. *Nanotech* 2010, vol. 1, p. 502-505, 2010.

LEAL, E.; DANTAS, B. B.; BARBOSA, D. C.; MENEGHETTI, S. M. P.; KIMINAMI, R. G. A.; LIRA, H. L.; COSTA, A. C. F. M., Síntese do suporte catalítico $ZnAl_2O_4$ via reação de combustão usando glicina como combustível. In: Anais do VI Congresso Nacional de Engenharia Mecânica (CONEM), Campina Grande, Paraíba, Brasil, 2010.

LEAL, E.; DANTAS, B. B.; FEITOSA, A. C.; KIMINAMI, R. G. A.; FREITAS, N. L.; COSTA, A. C. F. M., Influência dos combustíveis ácido cítrico e anilina sobre a estrutura e morfologia do espinélio $ZnAl_2O_4$ sintetizado por reação de combustão. In: Anais do VI Encontro Técnico de Materiais e Química (ETMQ6), Rio de Janeiro, Brasil, 2010.

FEITOSA, A. C.; LEAL, E.; BARBOSA, D. C.; SOUZA, F. T. C.; MENEGHETTI, S. M. P.; COSTA, A. C. F. M., Avaliação da eficiência do $ZnAl_2O_4$, sintetizado por reação de combustão, como catalisador na transesterificação de óleo de soja em biodiesel. In: Anais do VI Encontro Técnico de Materiais e Química (ETMQ6), Rio de Janeiro, Brasil, 2010.

COUTINHO, J. P.; LEAL, E.; KIMINAMI, R. H. G. A.; COSTA, A. C. F. M.; FREITAS, N. L., Síntese do catalisador cerâmico $ZnAl_2O_4$ em forno de microondas e sua caracterização. In: 54º Congresso Brasileiro de Cerâmica (CBC), Foz do Iguaçu, Paraná, Brasil, 2010.

LEAL, E.; CAVALCANTE, A.; BARBOSA, D. C.; MENEGHETTI, S. M. P.; COSTA, A. C. F. M.; LIRA, H. L., Evaluation of the catalytic activity of $ZnAl_2O_4$ on the esterification process in biodiesel preparation. In: IX Brazil-MRS Meeting (SBPMAT 2010), Ouro Preto, Minas Gerais, 2010. Abstract.

LEAL, E.; DANTAS, B. B.; BARBOSA, D. C.; MENEGHETTI, S. M. P.; COSTA, A. C. F. M., Síntese do catalisador $ZnAl_2O_4$ usando carbohidrazida como combustível na reação de combustão para aplicação no processo de transesterificação do óleo de soja. In: 55º Congresso Brasileiro de Cerâmica (CBC), Porto de Galinhas, PE, Brasil, 2011. Abstract.

DANTAS, B. B.; CUNHA, R. B. L.; SILVA, A. S.; LEAL, E.; COSTA, A. C. F. M., Síntese por reação de combustão do $ZnAl_2O_4$ e sua aplicação na alcoólise metílica do óleo de soja. In: 55º Congresso Brasileiro de Cerâmica (CBC), Porto de Galinha, PE, Brasil, 2011.

LEAL, E.; DANTAS, B. B.; NEIVA, L. S.; KIMINAMI, R. H. G. A.; COSTA, A. C. F. M., Synthesis of $ZnAl_2O_4$ catalytic support by combustion reaction using different fuels. *Material Science Forum*, v. 727-728, p. 1260-1265, 2012.

COUTINHO, J. P.; SILVA, M. C.; MENEGHETTI, S. M. P.; LEAL, E.; COSTA, A. C. F. M.; FREITAS, N. L., Combustion synthesis of $ZnAl_2O_4$ catalyst using glycine as fuel for the esterification and transesterification of soybean oil: influence of the form of heating. *Material Science Forum*, v. 727-728, p. 1323-1328, 2012.

FEITOSA, A. C.; LEAL, E.; BARBOSA, D. C.; MENEGHETTI, S. M. P.; KIMINAMI, R. H. G. A.; COSTA, A. C. F. M., Characterization and efficiency of $ZnAl_2O_4$ spinel synthesized by combustion reaction on the esterification and transesterification of soybean oil. *Materials Science Forum*, v. 727-728, p. 1919-1924, 2012.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Obtenção de combustíveis líquidos a partir de ácidos graxos e triglicerídeos pelas reações de (i) craqueamento de óleos ou gorduras; (ii) transesterificação de óleos ou gorduras; (iii) craqueamento de ácidos graxos e (iv) esterificação de ácidos graxos.....	27
Figura 2 – Esquema da reação geral de transesterificação do triacilglicerídeo..	28
Figura 3 – Triglicerídeo: produto da formação entre uma molécula de glicerol e três moléculas de ácido graxo.....	28
Figura 4 – Célula unitária de uma estrutura tipo espinélio (AB_2O_4). Os átomos “A” representam as posições de coordenação tetraédrica e os átomos de “B” representam as posições de coordenação octaédrica.....	34
Figura 5 – Levantamento bibliográfico realizado, entre os anos de 2006 e 2012, dos métodos de sínteses utilizados para preparar o espinélio $ZnAl_2O_4$	37
Figura 6 – Síntese por reação de combustão do espinélio $NiAl_2O_4$	46
Figura 7 – Estrutura molecular do ácido cítrico: (a) estrutura planar da cadeia orgânica; (b) modelo 3D.....	51
Figura 8 – Estrutura molecular da anilina: (a) estrutura planar da cadeia orgânica; (b) modelo 3D.....	52
Figura 9 – Estrutura molecular da carbohidrazina: (a) estrutura planar da cadeia orgânica; (b) modelo 3D.....	53
Figura 10 – Estrutura molecular da glicina: (a) estrutura planar da cadeia orgânica; (b) modelo 3D.....	54
Figura 11 – Estrutura molecular da ureia: (a) estrutura planar da cadeia orgânica; (b) modelo 3D.....	55
Figura 12 – Imagens das cores da chama de combustão capturadas durante as sínteses das amostras de alumina conduzidas (a) na base cerâmica e (b) no forno mufla.....	56
Figura 13 – Fluxograma do processo de síntese e caracterização das amostras de $ZnAl_2O_4$	65
Figura 14 – Reator de inox com chapa de aquecimento e controlador de temperatura e pressão.....	69
Figura 15 – Funil de decantação utilizado no processo de lavagem e separação das fases.....	70

Figura 16 – Comportamento da temperatura em função do tempo de reação durante as sínteses das amostras de $ZnAl_2O_4$ conduzidas na base cerâmica com os combustíveis: (a) ácido cítrico; (b) anilina; (c) carbohidrazina; (d) glicina; e, (e) ureia.....	73
Figura 17 – Comportamento da temperatura em função do tempo de reação durante as sínteses das amostras de $ZnAl_2O_4$ conduzidas no forno mufla com os combustíveis: (a) ácido cítrico; (b) anilina; (c) carbohidrazina; (d) glicina; e, (e) ureia.....	75
Figura 18 – Representação gráfica da temperatura máxima alcançada durante as sínteses das amostras de $ZnAl_2O_4$	77
Figura 19 – Difratomogramas de raios X das amostras de $ZnAl_2O_4$ obtidas na base cerâmica utilizando os combustíveis: (a) ácido cítrico (BAc); (b) anilina (BAn); (c) carbohidrazina (BCh); (d) glicina (BG); e, (e) ureia (BU).....	80
Figura 20 – Difratomogramas de raios X das amostras de $ZnAl_2O_4$ obtidas no forno mufla utilizando os combustíveis: (a) ácido cítrico (MAc); (b) anilina (MAn); (c) carbohidrazina (MCh); (d) glicina (MG); e, (e) ureia (MU).....	81
Figura 21 – Espectros na região do infravermelho referente às amostras de $ZnAl_2O_4$ obtidas na base cerâmica utilizando os combustíveis: (a) ácido cítrico; (b) anilina; (c) carbohidrazina; (d) glicina; e, (e) ureia.....	85
Figura 22 – Espectros na região do infravermelho referente às amostras de $ZnAl_2O_4$ obtidas no forno mufla utilizando os combustíveis: (a) ácido cítrico; (b) anilina; (c) carbohidrazina; (d) glicina; e, (e) ureia.....	86
Figura 23 – Distribuição granulométrica das amostras de $ZnAl_2O_4$ obtidas na base cerâmica utilizando os combustíveis: (a) ácido cítrico; (b) anilina; (c) carbohidrazina; (d) glicina; e, (e) ureia.....	88
Figura 24 – Distribuição granulométrica das amostras de $ZnAl_2O_4$ obtidas no forno mufla utilizando os combustíveis: (a) ácido cítrico; (b) anilina; (c) carbohidrazina; (d) glicina; e, (e) ureia.....	90
Figura 25 – Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio das amostras de $ZnAl_2O_4$ obtidas na base cerâmica utilizando os combustíveis: (a) ácido cítrico (BAc); (b) anilina (BAn); (c) carbohidrazina (BCh); (d) glicina (BG); e, (e) ureia (BU).....	92
Figura 26 – Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio das amostras de $ZnAl_2O_4$ obtidas no forno mufla utilizando os combustíveis: (a) ácido cítrico (MAc); (b) anilina (MAn); (c) carbohidrazina (MCh); (d) glicina (MG); e, (e) ureia (MU).....	94
Figura 27 – Micrografias obtidas por MEV da amostra de $ZnAl_2O_4$ (BAc) sintetizada na base cerâmica utilizando o ácido cítrico como combustível: (a) aumento 4k e (b) aumento 32k.....	100

Figura 28 – Micrografias obtidas por MEV da amostra de $ZnAl_2O_4$ (BAn) sintetizada na base cerâmica utilizando a anilina como combustível: (a) aumento 4k e (b) aumento 32k.....	101
Figura 29 – Micrografias obtidas por MEV da amostra de $ZnAl_2O_4$ (BCh) sintetizada na base cerâmica utilizando a carbohidrazina como combustível: (a) aumento 4k e (b) aumento 32k.....	101
Figura 30 – Micrografias obtidas por MEV da amostra de $ZnAl_2O_4$ (BG) sintetizada na base cerâmica utilizando a glicina como combustível: (a) aumento 4k e (b) aumento 32k.....	101
Figura 31 – Micrografias obtidas por MEV da amostra de $ZnAl_2O_4$ (BU) sintetizada na base cerâmica utilizando a ureia como combustível: (a) aumento 7k e (b) aumento 35k.....	102
Figura 32 – Micrografias obtidas por MEV da amostra de $ZnAl_2O_4$ (MAc) sintetizada no forno mufla utilizando o ácido cítrico como combustível: (a) aumento 7k e (b) aumento 35k.....	103
Figura 33 – Micrografias obtidas por MEV da amostra de $ZnAl_2O_4$ (MAn) sintetizada no forno mufla utilizando a anilina como combustível: (a) aumento 7k e (b) aumento 35k.....	103
Figura 34 – Micrografias obtidas por MEV da amostra de $ZnAl_2O_4$ (MCh) sintetizada no forno mufla utilizando a carbohidrazina como combustível: (a) aumento 4k e (b) aumento 32k.....	104
Figura 35 – Micrografias obtidas por MEV da amostra de $ZnAl_2O_4$ (MG) sintetizada no forno mufla utilizando a glicina como combustível: (a) aumento 7k e (b) aumento 35k.....	104
Figura 36 – Micrografias obtidas por MEV da amostra de $ZnAl_2O_4$ (MU) sintetizada no forno mufla utilizando a ureia como combustível: (a) aumento 7k e (b) aumento 35k.....	104
Figura 37 – Micrografia (a) e distribuição de tamanho de partícula (b) obtidos por MET da amostra de $ZnAl_2O_4$ (BAc) sintetizada na base cerâmica utilizando o combustível ácido cítrico.....	107
Figura 38 – Micrografia (a) e distribuição de tamanho de partícula (b) obtidos por MET da amostra de $ZnAl_2O_4$ (BAn) sintetizada na base cerâmica utilizando o combustível anilina.....	108
Figura 39 – Micrografia (a) e distribuição de tamanho de partícula (b) obtidos por MET da amostra de $ZnAl_2O_4$ (BCh) sintetizada na base cerâmica utilizando o combustível carbohidrazina.....	108
Figura 40 – Micrografia (a) e distribuição de tamanho de partícula (b) obtidos por MET da amostra de $ZnAl_2O_4$ (BG) sintetizada na base cerâmica utilizando o combustível glicina.....	108

Figura 41 – Micrografias em campo claro (a) e em campo escuro (b), e distribuição de tamanho de partícula (c) obtidos por MET da amostra de $ZnAl_2O_4$ (BU) sintetizada na base cerâmica utilizando o combustível ureia.....	109
Figura 42 – Micrografia (a) e distribuição de tamanho de partícula (b) obtidos por MET da amostra de $ZnAl_2O_4$ (MAc) sintetizada no forno mufla utilizando o combustível ácido cítrico.....	110
Figura 43 – Micrografia (a) e distribuição de tamanho de partícula (b) obtidos por MET da amostra de $ZnAl_2O_4$ (MAn) sintetizada no forno mufla utilizando o combustível anilina.....	110
Figura 44 – Micrografia (a) e distribuição de tamanho de partícula (b) obtidos por MET da amostra de $ZnAl_2O_4$ (MCh) sintetizada no forno mufla utilizando o combustível carbohidrazina.....	111
Figura 45 – Micrografia (a) e distribuição de tamanho de partícula (b) obtidos por MET da amostra de $ZnAl_2O_4$ (MG) sintetizada no forno mufla utilizando o combustível glicina.....	111
Figura 46 – Micrografia (a) e distribuição de tamanho de partícula (b) obtidos por MET da amostra de $ZnAl_2O_4$ (MU) sintetizada no forno mufla utilizando o combustível ureia.....	111
Figura 47 – Rendimento reacional obtido na metanólise do óleo de soja referente ao uso das amostras de $ZnAl_2O_4$ como catalisador (razão molar metanol/óleo de soja/catalisador de 600/100/1, T = 150°C, t = 1h, 700 rpm.....	113
Figura 48 – Rendimento reacional obtido na metanólise do óleo de soja referente ao teste em branco e ao uso da amostra BG como catalisador (razão molar metanol/óleo de soja/catalisador de 2700/100/4, T = 200°C, t = 4h, 700 rpm).....	115

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Percentual de ácidos graxos do óleo de soja.....	30
Tabela 2 – Reagentes utilizados na síntese do $ZnAl_2O_4$ via reação de combustão e suas características.....	58
Tabela 3 – Massas dos reagentes utilizados na síntese por combustão do $ZnAl_2O_4$	62
Tabela 4 – Códigos adotados para os todas as amostras de $ZnAl_2O_4$ em estudo.....	66
Tabela 5 – Percentual de ácidos graxos do óleo de soja.....	71
Tabela 6 – Caracterização do óleo de soja comercial utilizado nas reações de transesterificação em comparação aos valores tidos como referência.....	72
Tabela 7 – Tempo de chama das amostras de $ZnAl_2O_4$ obtidas na base cerâmica e no forno mufla.....	78
Tabela 8 – Tamanho de cristalito (T_c) das amostras de $ZnAl_2O_4$ sintetizadas na base cerâmica e no forno mufla.....	83
Tabela 9 – Área superficial (S_{BET}), raio de poro (R_p), volume de poro (V_p) e diâmetro de partícula (D_{BET}) referentes às amostras de $ZnAl_2O_4$ obtidas na base cerâmica.....	95
Tabela 10 – Área superficial (S_{BET}), raio de poro (R_p), volume de poro (V_p) e diâmetro de partícula (D_{BET}) referentes às amostras de $ZnAl_2O_4$ obtidas no forno mufla.....	97
Tabela 11 – Teor de carbono presente nas amostras de $ZnAl_2O_4$ obtidas na base cerâmica de no forno mufla utilizando os diferentes combustíveis.....	99

LISTA DE ABREVIações

BET	Brunauer, Emmet e Teller, teoria utilizada na determinação da área superficial e do tamanho de partícula
BJH	Brunauer, Joyner e Halenda, teoria utilizada na determinação do volume e diâmetro de poro
BO	Balanço de Oxigênio
CCF	Craqueamento Catalítico Fluido
CFC	Cúbico de Face Centrada
DRX	Difração de Raios X
FAME	<i>Fatty Acid Methyl Esters</i>
FED	<i>Field Emission Display</i>
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
JCPDS	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PDP	<i>Plasma Display Panels</i>
PPG-CEMat	Programa de Pós Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais
UAEMa	Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais
UFAL	Universidade Federal de Alagoas
UFCE	Universidade Federal do Ceará
UFCG	Universidade Federal de Campina Grande
UFSCar	Universidade Federal de São Carlos
UV	Ultravioleta

SIMBOLOGIA

θ	Grau da varredura da difração de raios X
3D	Terceira dimensão
β	Largura a meia altura do pico de difração de raios X
δ_{OH}	Vibração do grupo hidroxila
λ	Comprimento de onda
Φ	Razão equivalente
Φ_e	Coefficiente estequiométrico dos elementos
Φ_m	Razão de mistura
$A_{1-x}B_x[B_{2-x}A_x]O_4$	Fórmula geral cristalográfica do espinélio para $0 \leq x \leq 1$
AB_2O_4	Fórmula de um espinélio normal
Ac	Ácido cítrico ($C_6H_8O_7$)
Al_2O_3	Alumina
AlO_6	Alumínio de coordenação octaédrica
An	Anilina (C_6H_7N)
B	Base cerâmica como fonte de aquecimento
$B[AB]O_4$	Fórmula de um espinélio aleatório
BX	X% de biodiesel adicionado ao diesel, para X igual a 2, 5, 20, ..., 100
C=O	Grupo carbonila
C	Teor de carbono dado em porcentagem
C_1, C_2	Coefficientes estequiométricos dos precursores 1 e 2
Ch	Carbohidrazina (CH_6N_4O) ou $[CO(N_2H_3)_2]$
CO_2	Gás carbônico
COOH	Grupo carboxila
$CuK\alpha$	Radiação $K\alpha$ do cobre
d	Diâmetro médio das partículas

D₅₀	Diâmetro de aglomerados a 50% de volume acumulado
D_{médio}	Diâmetro médio de aglomerados
D_{BET}	Diâmetro de partícula determinado pela teoria BET
G	Glicina (C ₂ O ₂ NH ₅) ou (NH ₂ CH ₂ COOH)
H2, H3	Histereses do tipo 2 e 3
k	Constante de proporcionalidade usada na equação de Scherrer
KBr	Brometo de potássio
m	Massa do reagente
m/70	Massa do reagente dividido por 70
M	Forno mufla como fonte de aquecimento
N₂	Gás nitrogênio
n_x	Número de moles do composto x, onde x = Ac, An, Ch, G e U
OH	Grupo hidroxila
p	Composição total dos elementos oxidantes
P₁, P₂	Coefficientes estequiométricos dos produtos 1 e 2
r	Composição total dos elementos redutores
R_p	Raio de poro
S_{BET}	Área superficial determinada pela teoria BET
T	Temperatura
Tc	Tamanho de cristalito
U	Ureia (CON ₂ H ₄) ou [CO(NH ₂) ₂]
V_p	Volume de poro
ZnAl₂O₄	Aluminato de zinco
ZnO	Óxido de zinco

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	17
1.1	Qualificação do problema e justificativa.....	19
1.2	Objetivos.....	21
1.2.1	Objetivo geral.....	21
1.2.2	Objetivos específicos.....	21
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	22
2.1	Breve histórico do biodiesel.....	22
2.2	Definição de biodiesel.....	24
2.3	Tecnologias para produção de biodiesel.....	26
2.4	Óleos vegetais.....	28
2.4.1	A soja como fonte oleaginosa para produção de biodiesel.....	30
2.5	Espinélios.....	32
2.6	O aluminato de zinco.....	35
2.7	Métodos de obtenção de óxidos cerâmicos.....	36
2.8	A reação de combustão.....	44
2.9	Combustíveis.....	48
2.9.1	Ácido cítrico.....	50
2.9.2	Anilina.....	51
2.9.3	Carbohidrazina.....	52
2.9.4	Glicina.....	53
2.9.5	Ureia.....	54
2.10	Transferência de calor e as formas de aquecimento.....	55
3	METODOLOGIA.....	58
3.1	Materiais.....	58
3.2	Métodos.....	58

3.2.1	Cálculos dos reagentes utilizados na síntese do espinélio $ZnAl_2O_4$	58
3.2.2	Síntese do espinélio $ZnAl_2O_4$	63
3.2.2.1	<i>Medidas de temperatura e tempo</i>	64
3.2.3	Caracterização do $ZnAl_2O_4$	66
3.2.3.1	<i>Difração de raios X</i>	66
3.2.3.2	<i>Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier</i>	67
3.2.3.3	<i>Distribuição granulométrica</i>	67
3.2.3.4	<i>Análise textural por adsorção de N_2</i>	67
3.2.3.5	<i>Teor de carbono</i>	68
3.2.3.6	<i>Microscopia eletrônica de varredura</i>	68
3.2.3.7	<i>Microscopia eletrônica de transmissão</i>	68
3.2.4	Teste catalítico.....	69
3.2.4.1	<i>Cromatografia em fase gasosa</i>	72
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	73
4.1	Medidas de temperatura e tempo	73
4.2	Difração de raios X	79
4.3	Espectrometria no infravermelho por transformada de Fourier	84
4.4	Distribuição granulométrica	87
4.5	Análise textural	91
4.6	Teor de carbono	98
4.7	Microscopia eletrônica de varredura	100
4.8	Microscopia eletrônica de transmissão	106
4.9	Teste catalítico	113
5	CONCLUSÕES	117
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	118
7	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	119

1 INTRODUÇÃO

Na busca pelo desenvolvimento sustentável, diversas nações vêm se aprofundando em pesquisas relacionadas à prospecção e consolidação de energias a partir de fontes renováveis.

O Brasil, acompanhando o movimento mundial de iniciativas favoráveis ao combate do efeito estufa, introduziu, a partir de 2005, o biodiesel na matriz energética com as condições de mercado e a produção regulamentadas pela Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, autorizando o uso da mistura B2 (2% de biodiesel adicionado ao diesel), que se tornou obrigatória em 2008.

A abertura do mercado para este seguimento se deu pela inauguração da primeira usina brasileira para a produção de biodiesel, a Soyminas, em março de 2005, na cidade de Cássia em Minas Gerais, com capacidade instalada para produção de 12 milhões de litros de biodiesel por ano a partir do óleo de girassol e do nabo forrageiro. De acordo com os dados da ANP, em 2010 o país contou com 64 usinas em operação e várias em processo de ampliação e instalação, além da grande diversidade de matéria-prima, o que garantiu a produção estimada de 2,4 bilhões de litros de biodiesel (uma vez que já havia sido adotada a obrigatoriedade da mistura B5), muito embora possuísse capacidade de produção de 5,1 bilhões de litros de biodiesel (ANP, 2012; CDES, 2010).

Uma das rotas adotadas para transformar óleos vegetais em biodiesel é a transesterificação. Nesta reação, os óleos vegetais reagem com alcoóis de cadeias pequenas em presença de um catalisador, dando origem a monoésteres de ácidos graxos (SUAREZ et al., 2007a). Usualmente, o biodiesel é preparado a partir de metanol ou etanol e de óleos como o de soja, utilizando ácidos (H_2SO_4 , HCl) ou bases (NaOH, KOH) como catalisadores homogêneos. Os catalisadores básicos quando em contato com água formam sabões, dificultando em muito as etapas de purificação do biodiesel formado. Essa dificuldade pode ser eliminada com o uso dos catalisadores ácidos que evitam a formação de sabões, mas, no entanto, estão associados a corrosões e apresentam atividades catalíticas muito inferiores às aquelas verificadas nos sistemas básicos. Assim, um dos desafios tecnológicos para o desenvolvimento da indústria de biodiesel é a procura por sistemas catalíticos alternativos que evitem a formação de emulsões e apresentem alta atividade (LEE e SAKA, 2010).

Uma das alternativas propostas na literatura foi o uso de catalisadores enzimáticos, como a lipase e a lipase imobilizada (SUN et al., 2012). Porém, o alto custo desses catalisadores aliado a sua rápida desativação na presença de alcoóis tem inviabilizado o seu uso comercial. Logo, outra possibilidade descrita na literatura, para substituir os catalisadores tradicionais ácidos ou básicos, foi o desenvolvimento de sistemas catalíticos heterogêneos.

Embora pouco utilizado no processo de transesterificação de óleos vegetais, os catalisadores heterogêneos ácidos e básicos vêm cada vez mais recebendo a atenção de pesquisadores, uma vez que apresentam vantagens como: facilidade de separação do produto final, possibilidade de reciclagem e reutilização, e uso de condições reacionais brandas, sem demandar tanta energia. Em escala de laboratório, diferentes tipos de catalisadores heterogêneos têm sido desenvolvidos para catalisar a transesterificação de óleos vegetais com metanol e etanol, como: CaO (VERZIU et al., 2011), Ca/Al/Fe₃O₄ (TANG et al., 2012), TiO₂/Al₂O₃ (YANMIN et al., 2010), ZrO₂/SiO₂ (FARIA et al., 2009), LiNO₃/Al₂O₃ (ISTADI et al., 2010), WO₃/ZrO₂ (PARK et al., 2010), dolomita (ILGEN, 2011), Na₂Si₂O₅ (YAAKOB et al., 2011), hidrotalcite de Ca-Al (SIMONETTI e CORTEZ, 2011) e ZnAl₂O₄ (ALVES et al., 2012).

Dentre os diferentes tipos de óxidos ternários, o grupo dos óxidos metálicos tipo espinélio vem se destacando como uma importante classe de material mundialmente investigado em diferentes campos de aplicação, em especial no setor catalítico, onde pode ser utilizado como catalisador ou suporte catalítico. Desta forma, grande interesse tem sido focado em materiais com estrutura do tipo espinélio, tais como aluminatos de magnésio (NUERNBERG et al., 2012), níquel (FAUTEUX-LEFEBVRE et al., 2010), cálcio (VAGIA e LEMONIDOU, 2008), cobre (KUMAR et al., 2012a) e zinco (PUGNET et al., 2010).

Entre a variedade de óxidos espinélio existente, o aluminato de zinco (ZnAl₂O₄) é um óxido com estrutura típica do espinélio normal AB₂O₄, que reúne em suas características uma combinação de propriedades diferenciadas permitindo seu uso numa ampla gama de aplicações, como por exemplo, catalisadores, suportes catalíticos (GIANNAKAS et al., 2007; OKAL e ZAWADZKI, 2011), materiais ópticos (KURAJICA et al., 2011), rede hospedeira na fabricação de pigmentos (FERNÁNDEZ-OSORIO et al., 2012), revestimentos (YUE et al., 2010), e também na

obtenção de materiais híbridos para desenvolvimento de marcadores luminescentes (CHEN e MA, 2010; SANTOS, 2011).

Tendo em vista o grande potencial do aluminato de zinco, grande atenção vem sendo dada à investigação de diferentes métodos de síntese, dentre os quais se destacam o método sol-gel, coprecipitação, síntese hidrotermal, solvotermal e a reação de combustão. Esta última, em especial, vem se mostrando como uma técnica promissora visto à sua simplicidade (uma vez que não necessita de múltiplas etapas), viabilidade econômica (não necessita de grande energia externa para sua realização e os reagentes, na maioria da vezes, são de valor agregado promissor para a fabricação em escala piloto), e normalmente, dependendo das condições em que a síntese é realizada, leva à obtenção de produtos com estrutura e composição desejadas, devido à elevada homogeneização favorecida pela solubilidade dos sais em água (KIMINAMI et al., 2000; COSTA et al., 2009a). Desta forma, esta pesquisa busca desenvolver catalisadores cerâmicos de aluminato de zinco ($ZnAl_2O_4$) por reação de combustão, para serem testados na reação de transesterificação para obtenção de biodiesel a partir de óleo de soja.

1.1 Qualificação do problema e justificativa

O biodiesel, combustível diesel alternativo e biodegradável que pode ser produzido por diferentes processos, tais como, craqueamento, esterificação e transesterificação, se tornou recentemente atraente por ser considerado um recurso renovável. Podendo ser produzido a partir de gorduras animais ou de óleos vegetais, existindo dezenas de espécies vegetais no Brasil que podem ser utilizadas, tais como mamona, dendê (palma), girassol, babaçu, amendoim, pinhão manso, colza e soja.

Como o valor calorífico dos óleos vegetais é comparável ao do diesel, o biodiesel pode substituir total ou parcialmente o óleo diesel do petróleo em motores de ignição por compressão, podendo ser utilizado puro ou misturado ao diesel em diversas proporções. Seu uso direto nos motores de injeção a diesel ainda é problemático devido a sua alta viscosidade e baixa volatilidade. A viscosidade dos óleos vegetais é aproximadamente dez vezes maior que a do diesel. Logo, a transesterificação se tornou o método comumente empregado na redução da

viscosidade de óleos vegetais, pois ao associá-los com alcoóis de baixa massa molar (metanol e etanol) na presença de um catalisador, estes são reduzidos a metil/etil ésteres e glicerina.

O biodiesel é usualmente preparado na presença de catalisadores homogêneos ácidos ou básicos, mas, devido aos problemas apresentados pela utilização desse tipo de catalisador, como reportado anteriormente, a substituição destes por catalisadores heterogêneos apresenta vantagens como: 1) menor contaminação dos produtos; 2) fácil separação do catalisador do meio reacional; 3) possibilidade de reaproveitamento do catalisador; 4) diminuição dos problemas de corrosão e 5) redução dos poluentes ambientais (ZABETI et al., 2009).

Desta forma, tem-se grande necessidade de se testar novas alternativas de catalisadores heterogêneos para utilização na reação de transesterificação de óleos vegetais para obtenção de biodiesel, visto a escassez de estudos relativos ao assunto. Neste contexto, a presente proposta visa desenvolver catalisadores heterogêneos de $ZnAl_2O_4$ por reação de combustão, para aplicação na reação de transesterificação de óleo de soja visando obtenção de biodiesel.

O $ZnAl_2O_4$ foi escolhido dentre tantos outros espinélios em função da combinação única de suas propriedades, como alta estabilidade térmica, alta resistência mecânica, hidrofobicidade, baixa acidez superficial e boa difusibilidade, que permite sua grande versatilidade aplicacional.

A reação de combustão, por sua vez, foi escolhida como método de síntese por se tratar de uma técnica simples, rápida, não onerosa, e que permite a fácil obtenção da fase desejada em escala nanométrica, o que faz aumentar a reatividade do material sintetizado e, por conseguinte, sua ação catalítica. Além do mais, é uma técnica que permite produção em escala piloto.

Para maior refinamento da técnica de combustão, diferentes condições de síntese foram testadas, dentre elas a variação do tipo de combustível e da fonte de aquecimento.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo geral

Sintetizar aluminato de zinco (ZnAl_2O_4) por reação de combustão; avaliar a influência do tipo de combustível e da fonte externa de aquecimento sobre a estrutura e morfologia das amostras sintetizadas, para posteriormente serem testadas quanto ao seu desempenho como catalisador no processo de transesterificação do óleo de soja para obtenção de biodiesel.

1.2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar ZnAl_2O_4 por reação de combustão utilizando como fonte de aquecimento uma base cerâmica com resistência elétrica em espiral e um forno tipo mufla.
- Avaliar a influência de diferentes combustíveis (ácido cítrico, anilina, carbohidrazina, glicina e ureia) na estrutura e morfologia do ZnAl_2O_4 sintetizado.
- Avaliar os parâmetros de temperatura e tempo durante a síntese de combustão.
- Caracterizar as amostras por: difração de raios X (DRX), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e teor de carbono.
- Caracterizar morfologicamente as amostras por: distribuição granulométrica, microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e por análise textural por adsorção de N_2 (BET/BJH).
- Realizar testes catalíticos de bancada pela rota metilica para verificar a eficiência do ZnAl_2O_4 como catalisador no processo de transesterificação do óleo de soja para obtenção de biodiesel.
- Caracterizar o biodiesel por cromatografia gasosa.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Breve histórico do biodiesel

O biodiesel surgiu mundialmente apenas como uma alternativa promissora aos combustíveis minerais derivados do petróleo. No entanto, anos mais tarde, maior atenção foi dada a seu caráter renovável, tornando-o uma importante fonte de energia em longo prazo.

A história do aproveitamento de óleos e gorduras e seus derivados começou no final do século XIX, quando Rudolf Diesel, inventor do motor à combustão interna que leva seu nome, utilizou em seus ensaios petróleo cru e óleo de amendoim. Rudolf acreditava que a utilização de combustível proveniente da biomassa era o real futuro para o seu motor e já previa a importância dos óleos vegetais dentre os combustíveis, apesar da insignificância que a eles era atribuída naquela época, conforme registrado em seu discurso realizado em 1912 (BERENBLYUM et al., 2010).

Apesar dos óleos vegetais terem apresentado resultados bastante satisfatórios no desempenho dos motores, anos mais tarde, mais precisamente na década de 30, houve uma descontinuidade no seu uso como combustível, provocada, principalmente, pelo baixo valor agregado do óleo diesel de fonte mineral, por alterações políticas no governo francês (incentivador inicial do uso de óleos vegetais), e por razões técnicas de produção. Contudo, a utilização do óleo vegetal como combustível deixou um importante legado no meio científico, abrindo caminhos para muitas pesquisas sobre a temática. Países como os EUA, a Alemanha e a Índia deram sequência às pesquisas e atualmente desfrutam de importantes posições mundiais como referência no uso de óleos vegetais como combustíveis (SEBRAE, 2008).

No Brasil, a trajetória do biodiesel começou a ser delineada com as iniciativas de estudos realizados pelo Instituto Nacional de Tecnologia (INT), na década de 20 do século XX, e ganhou destaque em meados de 1970, com a criação do Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos (Pró-óleo), que nasceu na esteira da primeira crise do petróleo (GONZALEZ et al., 2008).

Em 1980, a Resolução nº 7, do Conselho Nacional de Energia, instituiu que o 'Plano' passaria a ser o Programa Nacional de Produção de Óleos Vegetais para

Fins Energéticos (Pro-óleo) no Brasil. Entre outros objetivos, pretendia substituir óleo diesel por óleos vegetais em mistura de até 30% em volume, incentivar a pesquisa tecnológica para promover a produção de óleos vegetais nas diferentes regiões do país e buscar a total substituição do óleo diesel por óleos vegetais. Foi neste ano que o Prof. Dr. Exedito José de Sá Parente da UFCE fez o pedido de registro da primeira Patente mundial de Biodiesel (PI-8007959), que saiu em 1983, e tornou-se uma referência para o país. Neste período, o Brasil produzia apenas 15% do petróleo consumido e os preços internacionais eram os mais elevados de toda a história, resultantes do segundo choque do petróleo. Com a queda dos preços do petróleo, no mercado internacional, entre 1983 e 1985, a viabilidade econômica ficou ainda mais prejudicada e este programa foi progressivamente esvaziado, embora oficialmente não tenha sido desativado (PORTAL BODIESEL BR, 2012).

Em 1988 se deu o início da produção de biodiesel na Áustria e na França (RATHMANN et.al., 2005). Na segunda metade da década de 90 observou-se um crescente aumento na utilização do biodiesel como combustível na Europa, nos Estados Unidos e na Ásia. Mais precisamente a partir do ano de 1999, com os aumentos expressivos no valor do petróleo, dos recursos limitados do óleo fóssil e dos interesses ambientais, foi que houve um foco renovado nos óleos vegetais e nas gorduras animais para produzir combustíveis renováveis, como o biodiesel (GONZALEZ et al., 2008).

O ano de 2003 marcou a retomada do biodiesel pelo Governo Federal Brasileiro, com a criação da Comissão Executiva Interministerial (CEI) e do Grupo Gestor (GG), encarregados da implantação e execução, respectivamente, das ações para produção e uso do biodiesel. A comunhão dos trabalhos da CEI e do GG subsidiou, em 2004, o lançamento do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), programa interministerial que objetiva: i) implantar de forma sustentável, tanto técnica quanto econômica, a produção e o uso do biodiesel, com foco na inclusão social e no desenvolvimento regional, via geração de emprego e renda; ii) diversificar as fontes oleaginosas, em diversas regiões; e iii) garantir preços competitivos, qualidade e suprimento (BRASIL, 2011).

A principal ação legal do PNPB foi a introdução de biocombustíveis derivados de óleos e gorduras na matriz energética brasileira pela Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005. O Artigo 2º desta lei fixou em 5% em volume o percentual mínimo obrigatório de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado ao consumidor final

em qualquer parte do território nacional (LEÃO, 2009). Ficou claro que a adoção da lei deveria ocorrer de forma gradual, começando com a mistura de 2% (B2), implantada entre janeiro e junho de 2008, indo para a mistura 3% (B3) entre julho de 2008 e junho de 2009, mistura de 4% (B4) entre julho e dezembro de 2009, e chegando a mistura de 5% (B5), cuja meta era almejada até o ano de 2013 e foi antecipada pelo Governo Federal para janeiro de 2010, permanecendo até os dias atuais.

O ano de 2010 foi um grande marco no setor de biocombustíveis para o Brasil, pois o país passou a ocupar o terceiro posto mundial na produção do biodiesel, com uma produção de 2,4 bilhões de litros e uma capacidade nominal acumulada de 5,8 bilhões de litros, ficando atrás apenas da Alemanha e da França. Comparando com o ano de 2009, a produção de biodiesel cresceu em 50%, ao passar de 1,6 bilhão de litros para 2,4 bilhões de litros (ANP, 2012).

Em 2011, o Brasil conquistou a posição de maior consumidor de biodiesel no mundo e passou a ser o segundo maior produtor mundial, com uma produção anual de 2,7 bilhões de litros e uma capacidade nominal total de 6 bilhões de litros, fechando o ano com 65 usinas em operação e 60 usinas com autorização para comercialização. Em 2012, a produção foi de aproximadamente 2,75 bilhões de litros, mantendo o Brasil entre os maiores produtores mundiais de biodiesel juntamente com a Alemanha e os Estados Unidos (ANP, 2012). De acordo com Miguel Rossetto, presidente da Petrobrás Biocombustíveis, falta pouco para que o Brasil se torne o maior produtor mundial desse tipo de combustível caso continue com a atual tendência de crescimento.

2.2 Definição de biodiesel

No Brasil, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), através da Lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005, definiu o termo *biodiesel* como sendo um “biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente o combustível de origem fóssil”. A Resolução ANP nº 42 de 24/11/2004 delineou a definição contida na lei, como sendo um “combustível composto de alquil-ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de

gorduras animais” e estabeleceu as normas e especificações do biocombustível, pois, quer seja obtido mediante a reação de esterificação ou de transesterificação, este deverá ter características físico-químicas semelhantes ao diesel mineral, para que possa substituí-lo, mesmo que parcialmente (MOURA, 2008).

Nos Estados Unidos, o termo *biodiesel* foi definido pela “*National Biodiesel Board*” como sendo um derivado éster mono-álquil de ácidos graxos de cadeia longa, proveniente de fontes renováveis como óleos vegetais ou gordura animal, cuja utilização está associada à substituição de combustíveis fósseis em motores de ignição por compressão – motores do ciclo Diesel (PORTAL BIODIESEL BR, 2012).

A nomenclatura adotada para informar a concentração ou percentagem de biodiesel na mistura é denominada de BX, onde ‘B’ refere-se ao nome biodiesel e ‘X’ refere-se à percentagem em volume do biodiesel adicionado à mistura com o combustível de origem fóssil. Assim, B2, B5, B20 e B100 referem-se ao combustível com concentração de 2%, 5%, 20% e 100% de biodiesel adicionado ao diesel, respectivamente (SEBRAE, 2008).

A adição de biodiesel ao diesel fóssil tem sido realizada, geralmente, em quatro níveis de concentração: B100 (puro), B20 a B30 (misturas), B5 (aditivo), B2 (aditivo de lubricidade). As misturas em proporções volumétricas entre 5% e 20% são as mais usuais, sendo que para a mistura B5, não é necessário nenhuma adaptação dos motores (PORTAL BIODIESEL BR, 2012).

O biodiesel é perfeitamente miscível e físico-quimicamente semelhante ao óleo diesel mineral, podendo ser usado em motores do ciclo diesel sem a necessidade de significantes ou onerosas adaptações. Ao contrário do diesel mineral, o biodiesel é considerado uma energia limpa, menos poluente, uma vez que seu uso num motor diesel convencional resulta numa redução considerável de emissões de monóxido de carbono e de hidrocarbonetos não queimados, por possuir uma maior quantidade de oxigênio em sua composição, que o ajuda a atingir uma maior taxa de combustão (GONZALEZ et al., 2008).

A aplicação direta dos óleos vegetais nos motores ainda é limitada em virtude de algumas propriedades físicas dos mesmos, como a alta viscosidade, baixa volatilidade e seu caráter poli-insaturado, que implicam em alguns problemas nos motores, bem como numa combustão incompleta (ABIOVE, 2013). Ao longo do tempo, tanto o motor quanto o combustível evoluíram na busca de maior eficiência e

menor custo, a tal ponto, que atualmente não é mais possível utilizar petróleo ou óleos vegetais *in natura* diretamente (SUAREZ et al., 2007b).

O consumo do biodiesel substituindo, a princípio parcialmente, o diesel fóssil, vem contribuindo para a redução da poluição ambiental, já que é um combustível que contém menores teores de enxofre e outros poluentes, e também vem aquecendo o setor primário por meio da geração de novos empregos.

2.3 Tecnologias para produção de biodiesel

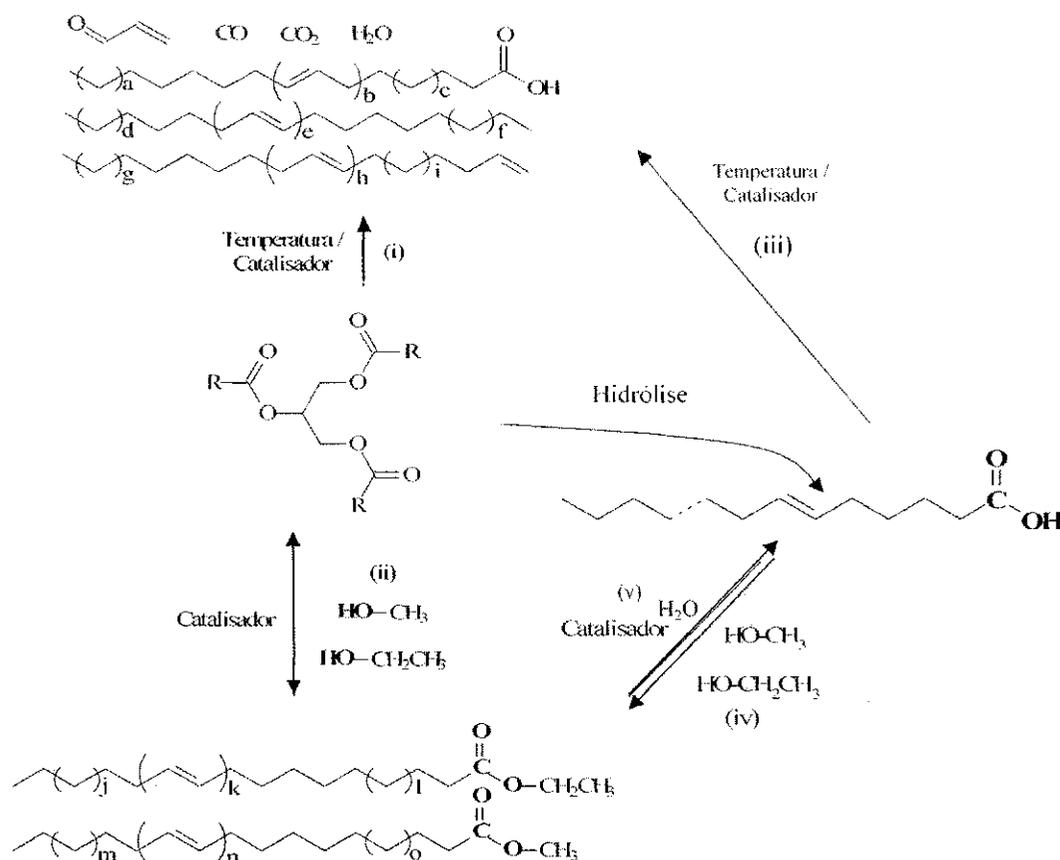
O biodiesel, um combustível alternativo e renovável, pode ser obtido por diferentes processos, como craqueamento, esterificação e transesterificação. No processo de craqueamento são obtidos, majoritariamente, hidrocarbonetos (bio-óleo) e nos demais processos, obtêm-se monoésteres alquílicos de ácidos graxos (BARBOSA, 2009). Maiores detalhes destes processos podem ser observados na Figura 1, onde cujas equações não estão balanceadas.

O processo de craqueamento ou pirólise de óleos, gorduras ou ácidos graxos, mostrado de forma genérica nas reações (i) e (iii) da Figura 1, é o processo que provoca a quebra de moléculas por aquecimento, com temperatura acima de 350°C, na presença ou ausência de catalisador. Nesta reação, a quebra das moléculas leva à formação de uma mistura de hidrocarbonetos e compostos oxigenados, lineares ou cíclicos, tais como alcanos, alcenos, cetonas, ácidos carboxílicos e aldeídos, além de monóxido e dióxido de carbono e água (BRANDÃO et al., 2009).

O segundo processo para transformar triglicerídeos em combustível é a transesterificação, ilustrada na reação (ii) da Figura 1, que envolve a reação destes com monoalcoóis de cadeias curtas, geralmente metanol ou etanol, em presença de catalisador, tipicamente um ácido ou uma base forte, dando origem a monoésteres de ácidos graxos (PUGNET et al., 2010).

Outro processo é a esterificação (reação iv da Figura 1), que é a obtenção de ésteres, a partir da substituição de uma hidroxila (-OH) de um ácido (ácido graxo) por um radical alcóxila (-OR) de álcool de cadeia curta em presença de catalisador, dando origem a monoésteres de ácidos graxos. Essa reação de um ácido carboxílico com um álcool é reversível havendo eliminação de água. A reação inversa é conhecida como hidrólise (reação v da Figura 1) (SUAREZ et al., 2007a).

Figura 1 – Obtenção de combustíveis líquidos a partir de ácidos graxos e triglicerídeos pelas reações de (i) craqueamento de óleos ou gorduras; (ii) transesterificação de óleos ou gorduras; (iii) craqueamento de ácidos graxos e (iv) esterificação de ácidos graxos.



Fonte: Adaptado de BRANDÃO et al., 2009.

De modo geral, a reação de transesterificação pode ser descrita como o processo químico mais viável em todo o mundo para a produção do biodiesel. Consiste em reagir um triacilglicerídeo com um álcool inferior, na presença de um catalisador, resultando na produção de uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos (denominado de biodiesel) e glicerol (Figura 2). Esta transformação ocorre em três etapas sequenciais: inicialmente, as moléculas de triacilglicerídeos são convertidas em diacilglicerídeos, depois em monoacilglicerídeos e, finalmente, em glicerol (ou glicerina), produzindo um mol de éster a cada etapa reacional e liberando a glicerina como co-produto, que possui um alto valor agregado, com importante aplicação comercial, como por exemplo: nas indústrias químicas, farmacêuticas e de cosméticos (PRAJAPATI et al., 2012).

Figura 2 – Esquema da reação geral de transesterificação do triacilglicerídeo.



Fonte: Geris et al., 2007.

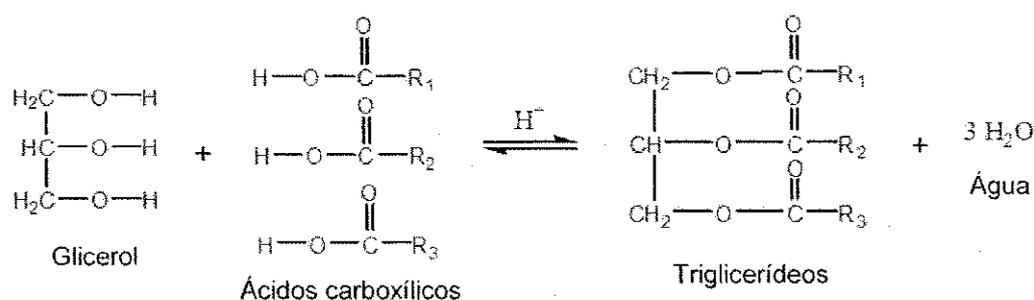
2.4 Óleos vegetais

Os óleos e gorduras são substâncias de origem vegetal, animal ou microbiana, insolúveis em água e solúveis em solventes orgânicos. A primeira distinção entre um óleo e uma gordura é na sua aparência física. As principais fontes de óleos são encontradas em algumas sementes, polpas de certos frutos e germes de alguns cereais.

A diferença básica entre óleos e gorduras está no ponto de fusão. A resolução nº. 20/77 do CNNPA (Conselho Nacional de Normas e Padrões para Alimentos) define a temperatura de 20°C como limite inferior para o ponto de fusão das gorduras, classificando como óleo quando o ponto de fusão situa-se abaixo de tal temperatura (GONZALEZ et al., 2008).

De modo geral, os óleos são definidos como substâncias líquidas à temperatura ambiente, enquanto que as gorduras caracterizam-se como substâncias sólidas. Óleos e gorduras são ésteres, produtos da reação entre glicerol e ácidos carboxílicos graxos (Figura 3), isto é, ácidos de cadeias longas (BALL et al., 2011).

Figura 3 – Triglicerídeo: produto da formação entre uma molécula de glicerol e três moléculas de ácido graxo.



Fonte: Adaptado de Ball et al., 2011.

Os óleos vegetais são formados basicamente de triglicerídeos e outros compostos, como: ácidos graxos livres, fosfatídeos (gomas), matéria graxa, pigmentos e substâncias voláteis, tais como aldeídos, cetonas e terpenos, que muitas vezes podem conferir odores e sabores indesejáveis (GUTIÉRREZ-ROSALES, 2010).

Os ácidos graxos ocorrem na natureza como substâncias livres (ácidos graxos livres) e esterificadas. A maior parte dos ácidos graxos encontra-se esterificada (presentes nos óleos e gorduras) e são constituídos, geralmente, por ácidos carboxílicos que podem ser saturados ou insaturados e conter de 6 a 22 átomos de carbono na cadeia molecular, sendo particularmente importantes os ácidos graxos com 10 a 18 átomos (O'BRIEN, 2009).

Tanto as insaturações quanto o comprimento da cadeia carbônica (efeito do peso molecular) afetam diretamente a viscosidade dos óleos. Sendo assim, a viscosidade dos óleos aumenta com o comprimento das cadeias dos ácidos graxos dos triglicerídeos e diminui quando aumenta a insaturação destes. O ponto de fusão dos ácidos graxos, que constituem os óleos e gorduras, é uma importante característica a ser avaliada, pois seus respectivos ésteres apresentam propriedades de fusão semelhantes (HIDALGO e ZAMORA, 2006).

Na molécula de um óleo vegetal, a porção referente aos ácidos graxos corresponde a cerca de 90% de seu peso e a glicerina representa os 10% restantes. Conforme a espécie de oleaginosa, variações na composição química do óleo vegetal são expressas por variações na relação molar entre os diferentes ácidos graxos presentes na estrutura. Portanto, a análise da composição de ácidos graxos constitui o primeiro procedimento para a avaliação preliminar da qualidade do óleo bruto e/ou dos produtos obtidos (GONZALEZ et al., 2008).

O óleo de soja, por exemplo, tem em sua composição cerca de 85% de ácidos graxos insaturados; dentre eles, estão presentes os essenciais linoléico e oléico (Tabela 1). Os ácidos graxos são representados, de modo geral, pelo número de átomos de carbono da molécula, seguido pelo número de duplas ligações da cadeia carbônica, estando entre parênteses a posição das duplas ligações, contando a partir do grupo carboxila.

Tabela 1 – Percentual de ácidos graxos do óleo de soja.

Representação	Ácidos graxos	Óleo de soja
C12:0	Láurico	0,1% (máximo)
C14:0	Mirístico	0,2% (máximo)
C16:0	Palmitico	9,9-12,2%
C16:1(9)	Palmitoléico	< 0,2%
C18:0	Estearico	3,0-5,4%
C18:1(9)	Oléico	17,7-26,0%
C18:2(9,12)	Linoléico	49,7-56,9%
C18:3(9,12,15)	Linolênico	5,5-9,5%
C20:0	Araquídico	0,2-0,5%
C20:1(5)	Gadoléico	0,1-0,3%
C22:0	Behênico	0,3-0,7%
C22:1(13)	Erúcico	0,3%
C24:0	Lignocérico	0,4%

Fonte: Neto et al., 2000.

2.4.1 A soja como fonte oleaginosa para produção de biodiesel

A soja (*Glycine Max Merrill*), um dos mais antigos produtos agrícolas, pertence à família *Fabaceae*, é considerada a rainha das leguminosas. Seus frutos são vagens achatadas, pubescentes (termo botânico que define uma parte da planta coberta por pelos finos, curtos e macios), de cor cinza, amarela palha ou preta, dependendo da variedade. Suas sementes ou grãos, considerados uma rica fonte de proteína, podem possuir forma arredondada, achatada ou alongada, coloração variada (o comércio prefere as sementes amarelas) e tamanho variado (MISSÃO, 2006).

Conforme dados da EMBRAPA (2012), a soja é originária da Manchúria (Mandchuria era o nome antigo), região norte da China, embora seu nome tenha origem do termo japonês *shoyu*. Sua aparição no Brasil deu-se no início do século

XX, mas seu impulso maior aconteceu em meados dos anos 70, em razão da grande quebra de safra da Rússia e a incapacidade dos Estados Unidos suprirem a demanda mundial. Nesta época o Brasil superou até a China, que era a segunda maior produtora mundial de soja com 8.500.000 toneladas, ficando logo atrás dos Estados Unidos, o atual maior produtor mundial, mas que pode perder esta posição para o Brasil na safra 2012/2013 por estar passando por uma das piores secas dos últimos 50 anos (MISSÃO, 2006; EMBRAPA, 2012).

A utilização da soja é muito conhecida pela extração do óleo vegetal e de seu subproduto o farelo, porém povos orientais por conhecerem muito melhor o grão e sua utilidade criaram novas formas de utilização. O óleo de soja é o mais utilizado pela população mundial no preparo de alimentos e de rações animais. O óleo também apresenta aplicações industriais como tinta de caneta, tintas de pintura em geral, biodiesel, cosméticos, xampus, sabões e detergentes (SINGH, 2010).

Atualmente, o Brasil mantém o segundo lugar na produção mundial de soja. Na safra 2010/2011, a cultura ocupou uma área de 24,2 milhões de hectares, totalizando uma produção de 75,0 milhões de toneladas, o que representou uma safra recorde com 28,4% da produção mundial de soja, e aproximadamente 46% da produção total de grãos brasileira. Os Estados Unidos, maior produtor mundial do grão, responderam pela produção de 90,6 milhões de toneladas de soja numa área de 31,0 milhões de hectares. A produtividade média da soja brasileira foi de 3190 kg/ha, chegando a alcançar 3360 kg/ha no estado do Mato Grosso, atualmente o maior produtor brasileiro de soja (EMBRAPA, 2012). Na safra 2011/2012 a produção foi de 65,67 milhões de toneladas numa área colhida de 24,85 milhões de hectares, indicando uma queda de 12,6% (9,33 milhões de toneladas) em relação à safra anterior, como resultado das condições climáticas ocasionadas pelo fenômeno "La Niña" que afetaram algumas regiões produtoras de soja mais importantes do país (IBGE, 2012).

O Brasil dispõe de uma oferta muito grande de óleo de soja, com cerca de 90% do total da produção nacional de óleos vegetais. Na safra de 2011/2012, por exemplo, foram produzidos 7,34 milhões de toneladas. O óleo de soja, por sua vez, domina o mercado industrial e garante a mistura compulsória de 5% (B5) de biodiesel ao diesel adotada desde janeiro de 2010 (ABIOVE, 2013).

2.5 Espinélios

Os óxidos do tipo espinélio são uma classe de compostos isoestruturais do tipo $A_mB_nX_p$ como a encontrada no mineral $MgAl_2O_4$, o qual foi o primeiro espinélio a ser descoberto. Com essas estruturas, os íons Mg^{+2} preenchem sítios tetraédricos, e os íons Al^{+3} se alojam em posições octaédricas (SANTOS, 2008). A substituição de $[Mg^{+2}]$ por outros cátions bivalentes, como, Zn^{2+} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Fe^{+2} , etc., e do $[Al^{+3}]$ por outros cátions trivalentes como Mn^{3+} , Ti^{3+} , Co^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , etc., leva a formação de materiais com características e propriedades bem distintas.

Atualmente, o espinélio é conhecido pela sua funcionalidade, pois há uma lista de compostos reconhecidos por possuírem uma estrutura espinélio semelhante ao mineral natural $MgAl_2O_4$, tais como, o $Fe_{1-x}Cu_xCr_2S_4$ que possui propriedades magneto resistivas colossais, o $NiFe_2O_4$ que é um material semiconductor ferrimagnético muito utilizado na fabricação de filmes finos, o $ZnAl_2O_4$ que é um óxido diamagnético usado em aplicações ópticas, $CuCo_2S_4$ que é um espinélio metálico natural, e o $FeAl_2O_4$ que possui propriedades paramagnéticas (ROPP, 2013). Além disso, estudos mostram que determinados compostos com estrutura espinélio apresentam possíveis aplicações de grande interesse tecnológico, tais como pigmentos ($CoAl_2O_4$) (SALEM et al., 2012), refratários ($MgAl_2O_4$) (GÖTSCHEL et al., 2012), eletrodos ($ZnCo_2O_4$, $LiMn_2O_4$) (WEI et al., 2012; QIAO et al., 2013), varistores ($Bi_4Ti_3O_{12}$, $Zn_7Sb_2O_{12}$) (DANEU et al., 2013; FILIPEK e DABROWSKA, 2008), supercondutores ($LiTi_2O_4$) (CHEN et al., 2011), catalisadores ($NiAl_2O_4$, Co_2CrO_4) (LEAL et al., 2011; YAZDANBAKSHI et al., 2012) e dispositivos magnéticos (ferritas) (MAGHSOUDI et al., 2013; COSTA et al., 2009b).

Usualmente, os espinélios são sintetizados por reação no estado sólido, gerando produtos na forma de pó. As maiores desvantagens deste método são as altas temperaturas necessárias para que as reações ocorram no estado sólido; o uso de reagentes que apresentam baixo coeficiente de difusão levando à formação de fases indesejáveis, obtenção de partículas de tamanho grande e pouca homogeneidade química, principalmente se dopantes forem adicionados; e, também, a necessidade de redução do tamanho das partículas por trituração que pode levar à introdução de impurezas químicas no produto final. Assim, com o objetivo de melhorar as características do produto final, outros métodos, como sol-gel, coprecipitação, rotas hidrotermais e reação de combustão, vêm sendo bastante

investigados nestes últimos anos, com o intuito de sintetizar sistemas cerâmicos complexos, com controle preciso de estequiometria, em temperaturas relativamente baixas, e com bom controle do tamanho de partículas.

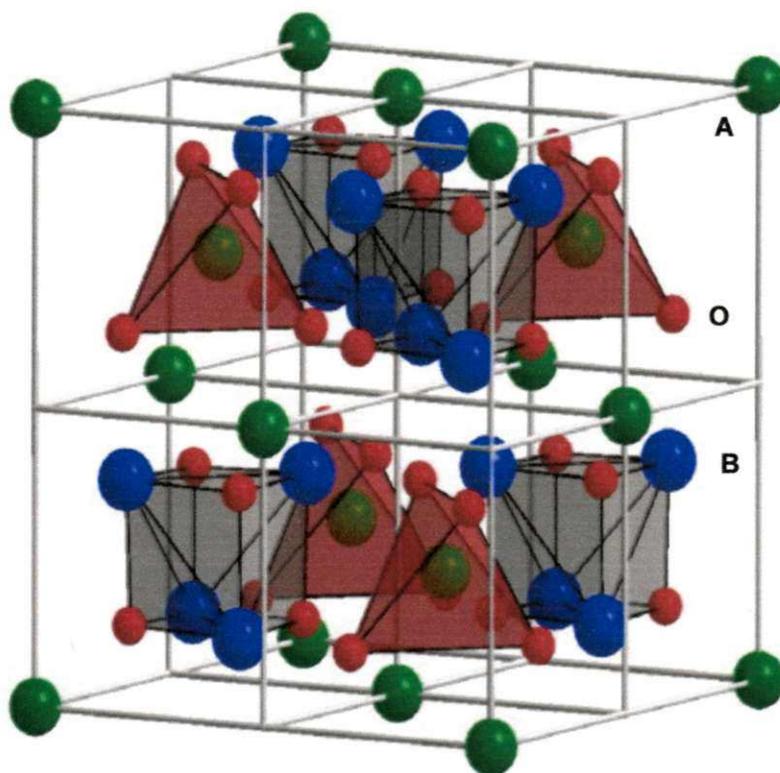
Sabe-se que a estrutura cristalina dos espinélios é bastante complexa. Na maioria das vezes, são formados pela associação de um óxido trivalente (de caráter ácido), com um óxido bivalente (de caráter básico). Estes são denominados espinélios 2-3 por causa das disposições dos íons bivalentes nos sítios tetraédricos e os trivalentes nos sítios octaédricos (ROPP, 2013).

A célula unitária destes espinélios corresponde a uma simetria cúbica de face centrada, que contém 8 unidades de fórmula, pertencente ao grupo espacial $Fd\bar{3}m$ (cúbico) (GOUVEIA et al., 2006). Os íons de oxigênio encontram-se densamente empacotados em planos paralelos às faces dos octaedros. Os cátions bivalentes (Zn^{2+} , Co^{+2} , Mg^{+2} , Fe^{+2} , etc.) estão rodeados por quatro íons oxigênio em disposição tetraédrica, enquanto os cátions trivalentes (Al^{+3} , Fe^{+3} , Cr^{+3} , etc.) estão cercados por seis íons de oxigênio nos vértices do octaedro. Cada íon de oxigênio está ligado a um cátion bivalente e a três cátions trivalentes (SINGH et al., 2008).

A distribuição dos cátions tem sido explicada em termos de preferências pelos sítios tetraédricos e octaédricos. Essa estrutura possui 96 interstícios entre os ânions, sendo 64 tetraédricos e 32 octaédricos. Apenas 24 desses interstícios são ocupados por cátions na estrutura do espinélio, sendo 8 cátions ocupando os sítios tetraédricos e 16 ocupando os sítios octaédricos. Uma célula unitária é formada por 8 subcélulas, e contém 32 íons oxigênio, 16 cátions octaédricos e 8 cátions tetraédricos. Para cada subcélula desta estrutura, existem três cátions, um divalente e dois trivalentes, ocupando um sítio tetraédrico e dois octaédricos, respectivamente (KURAJICA et al., 2011).

A partir da Figura 4 é possível observar o modelo estrutural de uma célula unitária de um espinélio completamente normal, mais especificamente do composto $MgAl_2O_4$, onde se verifica as partições em subcélulas e o posicionamento dos átomos de cátions bivalentes (Mg^{2+} ou A) nas posições de coordenação tetraédrica e dos cátions trivalentes (Al^{3+} ou B) nas posições de coordenação octaédrica.

Figura 4 – Célula unitária de uma estrutura tipo espinélio (AB_2O_4). Os átomos “A” representam as posições de coordenação tetraédrica e os átomos de “B” representam as posições de coordenação octaédrica.



Fonte: Lakshminarayana e Wondraczek, 2011.

Um espinélio chamado “normal” pode ser representado pela fórmula $(A)[B_2]O_4$, onde os parênteses e colchetes indicam os sítios tetraédricos e octaédricos, respectivamente. O espinélio “inverso” acontece quando os íons A (bivalentes) bem como parte dos íons B (trivalentes) ocupam posições octaédricas, e a outra parte dos íons B ocupam a posição tetraédrica, sendo representado pela fórmula $(B)[AB]O_4$. Um espinélio normal, como dito anteriormente, tem 8 cátions bivalentes nos 8 sítios A e 16 cátions trivalentes nos 16 sítios B; o espinélio invertido, por sua vez, tem 8 cátions trivalentes nos sítios A, o restante dos cátions trivalentes e os 8 cátions bivalentes ficam aleatoriamente orientados nos 16 sítios B (HOU et al., 2010). No caso de um espinélio “aleatório”, a ocupação dos interstícios se dá de forma intermediária entre as estruturas normal e inversa.

A forma cristalográfica que melhor representa estas informações sobre o tipo de espinélio pode ser descrita pela fórmula $(A_{1-x}B_x)[B_{2-x}A_x]O_4$, onde x ($0 \leq x \leq 1$) representa o grau de inversão na estrutura do espinélio. Para x igual a ‘zero’ ($x = 0$), o espinélio dito “normal”, e para x igual a ‘um’ ($x = 1$), o espinélio é “inverso” (HOU et

al., 2010). Agora, a altas temperaturas o espinélio tende a uma distribuição aleatória, cuja fórmula $(A_{0,335}B_{0,665})[B_{1,335}A_{0,665}]O_4$ representa o espinélio dito "aleatório" (SIDDIQUAH, 2008).

A distribuição dos cátions nos espinélios é função da temperatura, pressão e composição. O balanceamento entre as preferências por posições tetraédricas e octaédricas dos ions na estrutura depende de fatores, tais como: a carga, o raio iônico, os efeitos da energia de estabilização de campo-cristalino, polarização do ânion e variação na composição da solução sólida (SREEJA et al., 2008).

2.6 O aluminato de zinco

O aluminato de zinco ($ZnAl_2O_4$), também conhecido como o mineral guanina, é um semicondutor que apresenta um gap de energia largo, em torno de 3,8 eV, o que o faz ser um material transparente à luz com comprimentos de onda superiores a 320 nm (KUMAR et al., 2007; TSAI et al., 2010). Esta característica o torna bastante atraente como rede hospedeira para ions capazes de gerarem luminescência, tais como, ions de metais de transição e ions de terras raras.

Frequentemente, vários autores têm reportado a obtenção de pós de aluminato de zinco dopado com outros ions, como Mn^{2+} (SINGH et al., 2008), Co^{2+} (KURAJICA et al., 2011), Eu^{3+} (CHEN et al., 2010; IVAKIN et al., 2007), Tb^{3+} (MENON et al., 2008) e Dy^{3+} (WANG et al., 2005), para uso como fósforos de alta eficiência que podem ser aplicados em monitores/telas eletroluminescentes do tipo FED (*Field Emission Display*) e PDP (*Plasma Display Panels*), filmes finos, sensores mecânico-ópticos de tensão, e como material híbrido no desenvolvimento de marcadores luminescentes (WANG et al., 2011; TIAN et al., 2009; MA et al., 2010; SANTOS, 2011). Por ser um material altamente reflexivo a comprimentos de onda UV, o $ZnAl_2O_4$ se torna um forte candidato a revestimentos reflexivos ópticos em aplicações aeroespaciais (QIVASTAR INC., 1998).

O $ZnAl_2O_4$ é um espinélio de especial interesse tecnológico, devido a sua ampla funcionalidade potencial por reunir uma combinação única de propriedades atrativas, como: alta resistência mecânica, alta estabilidade térmica, baixa acidez superficial, hidrofobicidade, boa difusão e ductilidade (ZOU et al., 2008; ZAWADZKI, 2006; SINGH et al., 2008). Por isso sua ampla aplicação como material

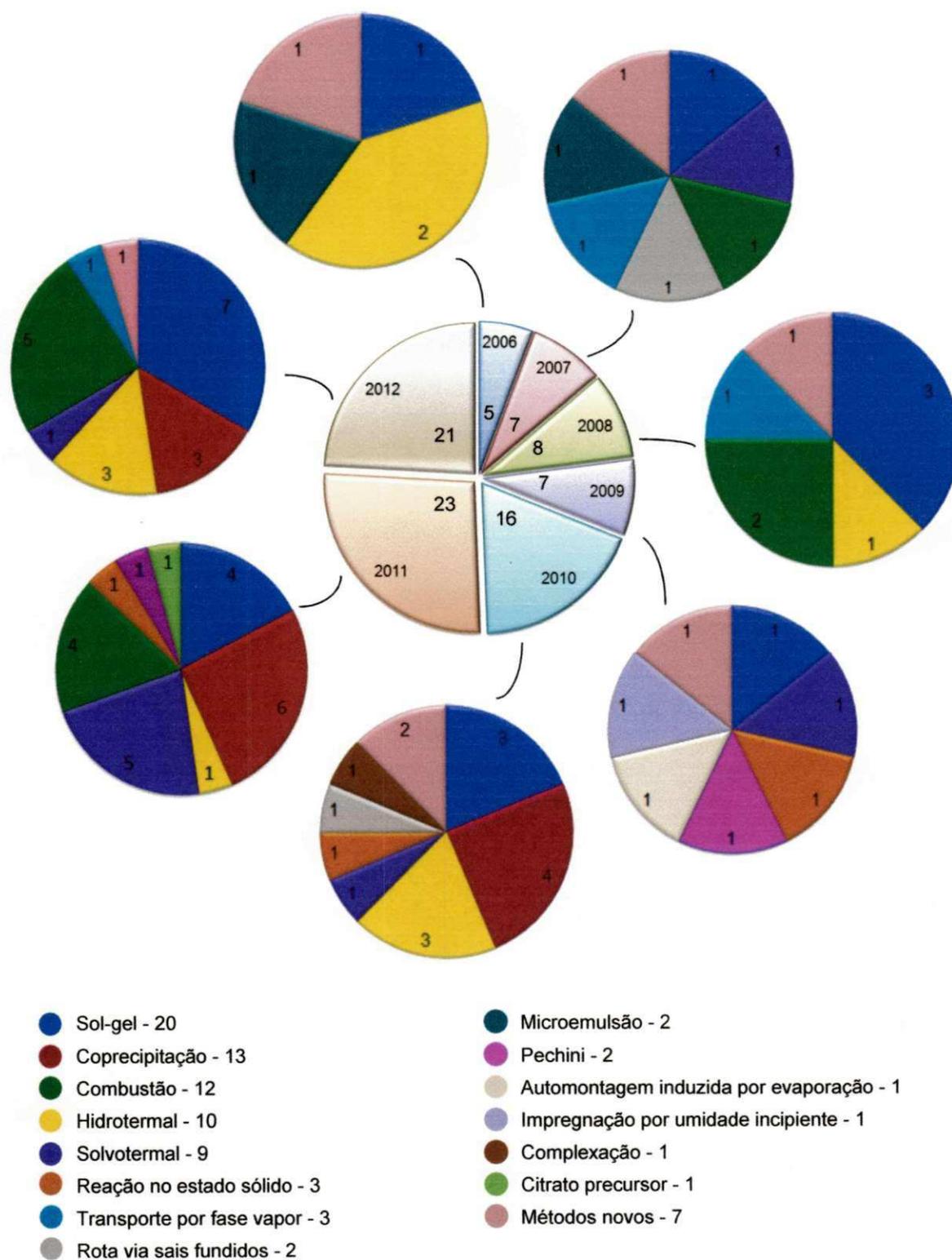
fotoluminescente (ZHANG et al., 2012), revestimento ótico (KURAJICA et al., 2011), pigmentos (FERNÁNDEZ-OSORIO et al., 2012), e a mais importante, como material catalítico (catalisador ou suporte catalítico) usados em processos de craqueamento (QUINTANA-SOLÓRZANO et al., 2008), desidratação (SHIOYAMA, 1981; KHALEDI et al., 2012), desidrogenação (VU et al., 2011), hidrogenação (FAN et al., 2011) e acetilação (FARHADI e PANAHANDEHJOO, 2010) de compostos químicos. É um material que pode ser usado como segunda fase em esmaltes vítreos destinados a cerâmicas brancas para melhorar sua resistência ao desgaste e outras propriedades mecânicas, além de preservar a brancura (ESCARDINO et al., 2000).

Ainda no âmbito catalítico, o $ZnAl_2O_4$ é conhecido por ser ativo na síntese de metanol e na redução seletiva de NO_x , especialmente com a adição de cobre (MIERCZYNSKI et al., 2011; GIANNAKAS et al., 2007); como suporte catalítico do níquel para a reforma a vapor do etanol (GALETTI et al., 2010); na degradação fotocatalítica do gás tolueno (LI et al., 2011) e de corantes têxteis (FOLETTI et al., 2012); na remoção de enxofre da gasolina tendo o zinco como metal ativo (QUINTANA-SOLÓRZANO et al., 2008); e, impregnado com platina, na combustão catalítica de compostos orgânicos voláteis (VOCs) (WALERCZYK e ZAWADZKI, 2011; LI et al., 2011). É também um material interessante como suporte para catalisadores bimetálicos Pt-Sn utilizados na desidrogenação de alcanos de baixo peso molecular (VU et al., 2011).

2.7 Métodos de obtenção de óxidos cerâmicos

Recentemente vários métodos de sínteses vêm sendo utilizados e propostos para a obtenção de óxidos metálicos. Um levantamento bibliográfico entre os anos de 2006 e 2012, com artigos coletados no *Elsevier* banco de dados - *Science Direct*, foi realizado para avaliar quais métodos de sínteses vêm sendo mais empregados na preparação do espinélio $ZnAl_2O_4$ (Figura 5).

Figura 5 – Levantamento bibliográfico realizado, entre os anos de 2006 e 2012, dos métodos de sínteses utilizados para preparar o espinélio $ZnAl_2O_4$.



Fonte: Autoria própria.

Dentre os 87 artigos coletados entre os anos de 2006 e 2012 (Figura 5), observa-se um crescente aumento de pesquisas relacionadas ao espinélio $ZnAl_2O_4$, priorizando suas propriedades e seus diversos métodos de sínteses, como: método sol-gel (LOUKILI et al., 2008; YUE, et al., 2010; DAVAR e SALAVATI-NIASARI, 2011), coprecipitação (FARHADI e PANAHANDEHJOO, 2010; NIKUMBH e ADHYAPAK, 2010; PARYA et al., 2010), rota hidrotermal (ZAWADZKI, 2006; CHEN et al., 2008 e 2010), rota solvotermal assistida por micro-ondas (ZAWADZKI, 2007; STASZAK, et al., 2010; WALERCZYK et al., 2011), reação de combustão (SINGH et al., 2007 e 2008; IANOS et al., 2012), reação no estado sólido (QUENTIN et al., 2009, WU et al., 2011), rota via sais fundidos (LI et al., 2007, LEI et al., 2010), transporte por fase vapor (GRABOWSKA et al., 2007 e 2008), microemulsão (GIANNAKAS et al., 2006 e 2007), método de precursores poliméricos (Pechini) (GAMA et al., 2009), automontagem induzida por evaporação (TIAN et al., 2009), impregnação por umidade incipiente (NILSSON et al., 2009), método de complexação (MINDRU et al., 2010) e a rota do citrato precursor (LI et al., 2011).

O método convencional de síntese de estruturas espinélios AB_2O_4 , a reação no estado sólido entre óxidos metálicos, vem cada vez mais perdendo espaço para os métodos químicos úmidos. Na síntese do espinélio $ZnAl_2O_4$, por exemplo, geralmente é utilizada uma mistura dos óxidos de zinco e alumínio submetida a altas temperaturas de calcinação, ou como produto da impregnação de uma alumina porosa de alta área superficial com uma solução contendo zinco (WU et al., 2011; QUENTIN et al., 2009; WALKER, 1983).

No entanto, para atingir uma reação completa, é necessário que a mistura seja mantida a temperaturas acima de 1000°C por longas horas, além de ser submetida a um demorado processo de moagem. Logo, as desvantagens das rotas no estado sólido são a falta de homogeneidade, falta de controle estequiométrico, altas temperaturas de sínteses, múltiplas etapas de síntese, e ainda, a baixa área superficial alcançada pelos produtos produzidos, que pode ser melhorada sintetizando materiais por métodos a base de solução (WEI e CHEN, 2006; DURRANI et al., 2012).

Por outro lado, os métodos químicos via soluções úmidas podem produzir partículas finas (nano e submicro) de $ZnAl_2O_4$, com boa homogeneidade química e distribuição estreita de partículas, sob temperaturas relativamente baixas. Porém, estes métodos também apresentam desvantagens como o uso de precursores

orgânicos/inorgânicos e solventes muitas vezes onerosos e prejudiciais ao meio ambiente (LI et al., 2007).

De acordo com o gráfico da Figura 5, observa-se a predominância de utilização do método sol-gel sobre os demais, uma vez que se trata de uma técnica útil e atrativa para a preparação de pós nanocristalinos, e por apresentar vantagens, como: bom controle estequiométrico, alta homogeneidade, permite a produção de pós nanoestruturados e filmes finos, bem como o uso de baixas temperaturas de processamento (temperatura ambiente até 150°C) (POPOVIC et al., 2011; TSAI et al., 2013). Apesar das vantagens, é um método que apresenta o inconveniente de envolver várias etapas e de apresentar impurezas nos sólidos formados (GANGULI, 2005).

A técnica de coprecipitação é um método que apresenta a dificuldade no controle de pH da solução para que ocorra a precipitação dos sólidos, bem como requer a remoção de ânions que permanecem nos sólidos como impurezas alterando sua composição. É uma técnica que deve ter extrema cautela para que o sólido precipitante seja realmente insolúvel no líquido da matriz (HU et al., 2009).

As sínteses sobre condições hidrotermais embora apresentem uma rota direta para preparar espinélios óxidos nanométricos, é um método que requer tempos de reações prolongados quando submetidos a baixas temperaturas, o que, recentemente, vem sendo sanado com sua associação ao sistema de micro-ondas, para que o processo de aquecimento se torne mais acelerado (LI et al., 2011; FOLETTO et al., 2012). Chen et al. (2008), por exemplo, quando sintetizaram o $ZnAl_2O_4$ a 220°C pela rota hidrotermal, precisou de um tempo de reação de 96 h para obter produto precipitado. Enquanto, Foletto et al. (2012) conseguiram sintetizar o $ZnAl_2O_4$ pela rota hidrotermal assistida por micro-ondas a uma temperatura de 250°C e pressão de 60 bar, num tempo de reação de apenas 5 min.

A rota solvotermal nada mais é que uma variação da rota hidrotermal, onde a água utilizada como solvente é substituída por outro tipo de solvente, como por exemplo, o glicol e o álcool etílico (ZAWADZKI, 2007; SONG et al., 2012). É uma técnica que apesar de demonstrar vantagens no controle da síntese, apresenta como principal problema a possibilidade da presença de grupos orgânicos remanescentes na superfície das nanopartículas formadas, o que poderia envenenar sítios catalíticos (MOURÃO et al., 2009).

A síntese por reação de combustão, entretanto, vem ganhando um importante papel na preparação de vários óxidos cerâmicos com características nanométricas por apresentar várias vantagens em termos de simplicidade, rapidez, economia de energia, baixo valor agregado, homogeneidade, pureza, e principalmente, pela facilidade de se produzir em grande escala (COSTA et al., 2009a; 2010). Embora apresente vantagens, o método também exhibe o inconveniente da grande quantidade de gases gerados durante a combustão, e da formação de um produto final com partículas muitas vezes aglomeradas, e em alguns casos, agregadas, como consequência da temperatura de combustão alcançada durante as sínteses. Os gases de combustão, por sua vez, é uma questão que pode ser sanada pela introdução de um sistema de lavagem de gases, e a questão dos produtos aglomerados muitas vezes podem ser reduzidos com processos de moagem subsequentes.

Embora já exista uma grande variedade de métodos de sínteses utilizados na preparação do espinélio $ZnAl_2O_4$ (Figura 5), observa-se que a cada ano vem surgindo iniciativas de desenvolvimento de novas técnicas com o objetivo alcançar estratégias de se obter pós cerâmicos nanoestruturados com alto valor de área superficial, alto grau de pureza, pequena agregação e aglomeração de partículas, produção economicamente viável, e ainda, buscando uma forma de não prejudicar o meio ambiente. Dentre os pesquisadores que vêm usando novas técnicas de obtenção do $ZnAl_2O_4$ estão: Kumar et al. (2006), Ivakin et al. (2007), Veselý e Kalendova (2008), Wang et al. (2009), Pugnet et al. (2010), Visinescu et al. (2010) e Peng et al. (2012).

Dentre a grande variedade de métodos de síntese existente atualmente, um breve resumo foi realizado sobre alguns trabalhos que se mostraram promissores na obtenção do $ZnAl_2O_4$.

Wang et al. (2005) utilizaram o método de reação de combustão para sintetizar nanocristais de $ZnAl_2O_4$ dopado com Dy^{3+} para potencial aplicação em fotocatalise. Os autores reportaram um tempo de reação de combustão de apenas 15 min para a obtenção de um produto poroso, utilizando um forno mufla pré-aquecido a 350 e 450°C como fonte de aquecimento, e os precursores nitrato de zinco [$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$], nitrato de alumínio [$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$] e óxido de disprósio (Dy_2O_3) como fonte de cátions, e a ureia [$CO(NH_2)_2$] como combustível. O processo se mostrou adequado para a obtenção monofásica do $ZnAl_2O_4:Dy^{3+}$, com tamanhos

de cristalitos de 13 e 18 nm para as amostras obtidas com pré-aquecimento de 350 e 450°C, respectivamente. A morfologia das amostras se caracterizou pela presença de partículas de forma aproximadamente esférica e com uma distribuição de tamanho uniforme, cujo tamanho médio foi em torno de 13-15 nm, confirmando o estado não aglomerado das partículas.

Wei e Chen (2006) reportaram a preparação do espinélio nanocristalino ZnAl_2O_4 por meio da rota sol-gel a partir dos precursores nitrato de zinco $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, nitrato de alumínio $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$, glicol, etanol e ácido oxálico como agente quelante. Para obtenção do produto final, as amostras do gel resultante foram calcinadas a 500, 600 e 700°C por 5h. Como resultado, apenas a amostra calcinada a 700°C apresentou a formação monofásica do espinélio cúbico ZnAl_2O_4 , enquanto as amostras calcinadas a 500 e 600°C apresentaram, além da fase majoritária de ZnAl_2O_4 , a formação da fase segregada ZnO. A amostra calcinada a 700°C apresentou tamanho de cristalito de 16,2 nm medido para o pico principal (311) no DRX, distribuição homogênea de partículas com tamanho médio de 15 nm e formatos uniformes semiesféricos, característica mesoporosa com distribuição de poros monomodal estreita, área superficial de 58 m^2/g , raio de poro de 2,9 nm e volume de poro de 0,029 cm^3/g .

Giannakas et al. (2007) sintetizaram com sucesso os espinélios ZnAl_2O_4 , MgAl_2O_4 e CoAl_2O_4 pelo método de microemulsão reversa e bicontinua, visando sua aplicação em processos de redução de NO. Os autores observaram que todos os sólidos apresentaram as fases cristalinas do espinélio normal e inverso referente (ZnAl_2O_4 , MgAl_2O_4 e CoAl_2O_4), sendo os espinélios obtidos pela rota reversa com maior quantidade de fase inversa. Todas as amostras apresentaram característica de material mesoporoso e elevada área superficial. Os espinélios de ZnAl_2O_4 obtidos pelas rotas reversa e bicontinua apresentaram área superficial de 144 e 126 m^2/g , volume de poro de 0,23 e 0,20 cm^3/g e diâmetro máximo de poro de 4,8 e 4,2 nm, respectivamente. As micrografias revelaram tamanho de partícula menores que 100 nm, exceção dada ao CoAl_2O_4 que apresentou tamanho de partícula variando de 100-150 nm. No processo de redução do NO em reação com CO, o ZnAl_2O_4 apresentou uma maior atividade catalítica quando comparado com os espinélios MgAl_2O_4 e CoAl_2O_4 , muito embora estes tenham apresentado maior área superficial. Este comportamento pode ser associado com a maior quantidade de fase cristalina inversa presente no espinélio.

Quintana-Solórzano et al. (2008) sintetizaram o ZnAl_2O_4 pelo método sol-gel, visando utilizá-lo como aditivo para reduzir o teor de enxofre da gasolina produzida pelo processo de craqueamento catalítico fluido (CCF). Foram avaliadas três amostras com teor nominal de zinco de 12, 17 e 22%. Tanto as amostras com e sem calcinação ($700^\circ\text{C}/4\text{h}$) apresentaram a formação da fase cristalina de ZnAl_2O_4 e traços de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Os resultados texturais mostraram que quanto menor o teor de zinco nas amostras de ZnAl_2O_4 , menor o diâmetro de poro e maior a área superficial alcançada. Logo, as amostras com 12, 17 e 22% de Zn apresentaram valores de área superficial de 211, 163 e 149 m^2/g , e diâmetros de poro médios de 7,5; 8 e 8,7 nm, respectivamente. A adição do aluminato de zinco preparado por sol-gel a um catalisador comercial (óxido de zinco suportado em alumina) levou a uma redução de enxofre acima de 35% em peso na gasolina contendo benzotiofeno, e acima de 50% para a gasolina sem benzotiofeno, o que está dentro dos níveis de redução relatado por aditivos comerciais. Os autores também perceberam que o aumento do teor de zinco aumentou significativamente a capacidade de redução do enxofre do aluminato de zinco.

Tian et al. (2009) conseguiram a difícil tarefa de sintetizar filmes finos mesoporosos de ZnAl_2O_4 para potencial aplicação catalítica, pelo método de automontagem induzida por evaporação, utilizando o cloreto de alumínio e o cloreto de zinco como precursores inorgânicos, e o copolímero tribloco Pluronic F-127 como um agente direcionador de estrutura. As amostras de ZnAl_2O_4 foram calcinadas a 450, 500 e 600°C por 2h. Em todas as condições ocorreu a formação monofásica do espinélio cúbico de ZnAl_2O_4 , com tamanho de cristalito, calculado para o pico principal (311), de 5; 18,3 e 20 nm, respectivamente. Os espectros de FTIR, também confirmaram a presença do aluminato de zinco mediante os picos localizados abaixo de 1000 cm^{-1} , correspondentes às vibrações dos grupos AlO_6 . As curvas de adsorção/dessorção de N_2 das amostras calcinadas a 450, 500 e 600°C foram descritas como sendo do tipo IV, de acordo com a IUPAC, e com histerese do tipo H3, indicando uma característica de óxidos inorgânicos porosos. Enquanto, as áreas superficiais obtidas por BET foram de 108,4; 105,2 e 98,6 m^2/g , respectivamente. Indicando a obtenção de ZnAl_2O_4 com áreas superficiais relativamente altas.

Farhadi e Panahandehjoo (2010) reportaram a preparação de nanopartículas do espinélio ZnAl_2O_4 pelo método de coprecipitação, visando sua aplicação como catalisador nas reações de acetilação de álcoois, fenóis e amins com anidrido

acético e/ou cloreto de acetila em condições livre de solvente. O precipitado da reação de síntese foi calcinado a 600°C/4h. Após análise, os autores atestaram a obtenção monofásica da estrutura cúbica do espinélio $ZnAl_2O_4$, com tamanho de cristalito de 7,8 nm referente ao pico principal (311) do DRX e com morfologia constituída de agregados de partículas finas fracamente ligadas, de formato semiesférico e homogêneo. Também foi observado uma distribuição estreita de tamanho de partícula, variando de 4 a 12 nm, e com diâmetro médio de 8 nm. A área superficial medida pelo método BET foi de 86 m²/g, o que está dentro da faixa benéfica para aplicações catalíticas. A alta atividade catalítica do $ZnAl_2O_4$ foi demonstrada pela alto rendimento obtido nas reações de acetilação, cujos valores variaram de 85 a 95%, e pela seletividade acima de 99%.

Danvar e Salavati-Niasari (2011) reportaram a síntese de nanopartículas de $ZnAl_2O_4$ pelo método sol-gel modificado, usando pela primeira vez o complexo $Zn(en)_2^{2+}$ (en: etilenodiamina) como o precursor fonte de Zn^{2+} . Os resultados mostraram que apenas as amostras submetidas a tratamento térmico acima de 500°C tiveram a formação monofásica de nanopartículas de $ZnAl_2O_4$. As amostras calcinadas a 450°C apresentaram além da fase majoritária $ZnAl_2O_4$, a fase segregada ZnO. Os autores também investigaram o comportamento das amostras sintetizadas com e sem ácido cítrico (agente quelante), a 550°C/2h, e observaram que ambas apresentaram a formação monofásica do espinélio $ZnAl_2O_4$, com tamanho de cristalito, calculado para o pico principal (311), de 6 e 14 nm, respectivamente. As micrografias corroboraram tais resultados, uma vez que as amostras obtidas na presença de ácido cítrico apresentavam nanopartículas ligeiramente menores que as obtidas na sua ausência. De acordo com os autores, este comportamento foi observado porque ao introduzir o ácido cítrico no sistema, este age como um ligante orgânico cobrindo a superfície dos nanocristais e, assim, inibindo o crescimento das partículas e aumento a área superficial, o que pode ser interessante para uma potencial aplicação catalítica.

Ianos et al. (2012) sintetizaram o $ZnAl_2O_4$ por reação de combustão utilizando o combustível trietenotetramina e avaliaram o efeito da remoção de carbono residual das amostras via calcinação e/ou oxidação química com uma solução concentrada de peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Como resultado da síntese, que teve duração de aproximadamente 5 min, um pó de coloração preta (amostra A) foi obtido devido à combustão incompleta. Parte desta amostra foi tratada com H_2O_2 ,

resultando num pó de coloração cinza claro (amostra B) devido à remoção parcial do carbono residual. Pequenas porções das amostras A e B foram, então, submetidas ao processo de calcinação a 600°C e 800°C por um período de 1 hora, resultando nas amostras A₆₀₀, A₈₀₀, B₆₀₀ e B₈₀₀, respectivamente. Todas as amostras revelaram a presença monofásica do espinélio ZnAl₂O₄. Como esperado o tamanho de cristalito das amostras calcinadas foram maiores em relação aos das amostras não calcinadas (amostras A e B), cujos valores foram de 5,1; 8,2; 14,9; 5,8; 7,4 e 13,2 nm para as amostras A, A₆₀₀, A₈₀₀, B, B₆₀₀ e B₈₀₀, respectivamente. Por outro lado, uma redução da área superficial foi observada, cujos valores foram de 228, 113, 47, 188, 133 e 67 m²/g, respectivamente. Uma análise elementar (CNH) confirmou a eficiência do tratamento químico com H₂O₂ na remoção de carbono residual, uma vez que revelou um percentual de carbono de 6,1% para a amostra A e de 0,4% para a amostra B. Como ZnAl₂O₄ vem sendo frequentemente utilizado em atividades catalíticas, onde as características nanométricas e a grande área superficial são normalmente requeridas, os autores destacam a prevalência da técnica de oxidação química sobre a oxidação térmica (calcinação).

2.8 A reação de combustão

O processo de "síntese por combustão", originada da tecnologia dos propelentes e explosivos, consiste em um processo pelo qual reações exotérmicas são usadas para produzir uma variedade de pós cerâmicos. O processo é baseado no princípio que, uma vez iniciada por uma fonte externa, uma reação exotérmica muito rápida ocorre, tornando-se autossustentável e resultando em um produto final, dentro de um curto período de tempo, questão de minutos (JAIN et al., 1981).

A técnica de reação de combustão é um método fácil, seguro e rápido de se produzir pós cerâmicos. Dentre as principais vantagens desta técnica, temos que ela requer menos energia que processos convencionais de síntese de materiais cerâmicos e que, também, o seu tempo de processamento é significativamente reduzido para poucos minutos (FUMO et al., 1996; LEAL et al., 2011). Além do mais, o método é bastante simples (uma vez que não necessita de múltiplas etapas), não tão oneroso, e que apresenta boa homogeneidade entre os reagentes (KIMINAMI et

al., 2000; KIMINAMI, 2001). Sua aplicação em grande escala já vem sendo reportada na preparação de materiais fosforescentes, alcançando, portanto, um estágio comercial (SINGH et al., 2008).

O processo de reação por combustão vem sendo bastante utilizado na preparação de óxidos obtidos na forma de pós com partículas finas e com elevada área superficial (IANOS et al., 2012). Inicialmente, as pesquisas sobre esse processo eram realizadas a partir da combustão do precursor metálico "carboxilato de hidrazina", conhecido por seu elevado teor de combustível em atmosfera de oxigênio, o que favorecia uma reação bastante rápida. Porém, a própria preparação deste precursor, considerada complexa, desmotivou a sua utilização na produção de óxidos (ROSE e COOPER, 1977).

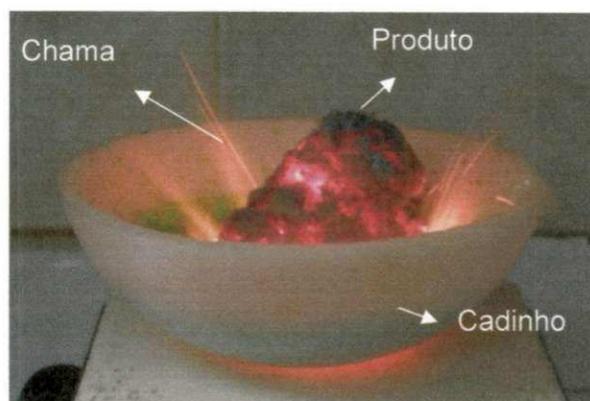
Assim, um método alternativo para uso dessa técnica na síntese de óxidos foi desenvolvido por meio da utilização de reagentes de fácil oxidação e de combustíveis que atuam como reagente redutor. Esse método é autossustentável após o início da reação, atinge altas temperaturas que garantem a cristalização e formação de óxidos em curto período de tempo, e libera uma grande quantidade de gases, evitando a aglomeração das partículas formadas. Portanto, além de ser considerado um método simples, é também eficaz na produção de pós com a composição e estrutura cristalina desejada (COSTA et al., 2009a).

Os nitratos metálicos, dentre tantas fontes de íons, são os sais mais usados como precursores metálicos na reação de combustão por apresentarem grande solubilidade em água, pois possuem baixa energia de ligação, necessitando, portanto, de pouca energia durante o processo de fusão, e assim, garantindo uma excelente homogeneização da solução (JAIN et al., 1981). Outros precursores que também podem ser utilizados na combustão são: acetatos, carbonatos, sulfetos, sulfatos, isopropóxidos, entre outros. A escolha destes precursores geralmente se baseia na força de ligação ou energia de ligação necessária para separação dos íons, grau de pureza, comercialização, e, conseqüentemente, o custo. Este último, muitas vezes pode ser um fator determinante, porém, não deve ser analisado de forma isolada, pois dependendo da aplicação, o custo se torna irrelevante (COSTA et al., 2010).

Na Figura 6 pode-se observar a síntese por combustão do espinélio NiAl_2O_4 utilizando os precursores nitratos de níquel e de alumínio como fonte de cátions e a

ureia como combustível. Na síntese foi utilizado um cadinho de sílica vítrea para deposição dos reagentes, e uma placa aquecedora como fonte de aquecimento para promover a ignição da reação, seguida da chama de combustão. Como resultado, após extinção da chama, o produto final foi obtido na forma de “flocos” porosos com características intrínsecas do sistema obtido.

Figura 6 – Síntese por reação de combustão do espinélio NiAl_2O_4 .



Fonte: Leal, 2009.

As características dos pós preparados pela reação de combustão de misturas redutoras vão depender, entretanto, do tipo e teor de combustível, do tipo de precursor (acetatos, nitratos, sulfatos, carbonatos ou outros), do tipo de recipiente (cadinho de sílica vítrea, porcelana, platina ou mesmo becker tipo pirex), e também, da fonte de aquecimento externa utilizada (placa aquecedora, forno mufla, manta aquecedora, forno micro-ondas, etc.), os quais são parâmetros que determinam a temperatura e o tempo da chama de combustão gerada durante a síntese (COSTA et al., 2009a; LEAL, 2009).

Para que haja a auto-sustentação de uma chama após uma ignição inicial é necessário que a mistura em questão esteja dentro dos limites de inflamabilidade. Os limites de inflamabilidade, inferior e superior, nada mais são que frações volumétricas (ou percentual em volume) mínimas e máximas de combustível em uma mistura comburente que, quando submetida a uma fonte de ignição, provoca uma combustão auto-sustentada (GLASSMAN e YETTER, 2008). Fora destes limites a reação jamais se propaga mesmo havendo uma fonte externa de ignição.

Os limites de inflamabilidade não são valores absolutos e dependem de fatores como tamanho e forma do recipiente onde é colocada a mistura, e da direção

em que se propaga a chama, sendo para cima a direção mais favorável. Os limites de inflamabilidade para a maioria dos sistemas combustível/oxidante se ampliam com o aumento da temperatura e da pressão, sendo este último menos influente, uma vez que a maioria dos fornos utilizados no processo de combustão opera em valores próximos a pressão atmosférica (ROSE e COOPER, 1977).

Misturas contendo gases e vapores como combustíveis na presença de ar ou oxigênio explodem espontaneamente se a temperatura for suficientemente alta. Caso seja utilizada uma mistura com deficiência de combustível, a explosão só ocorrerá em elevadas pressões. Com relação à variação do teor de combustível com a temperatura, é preciso que estes estejam na faixa onde há autoignição. Pois com um valor muito excessivo de combustível, maior é a liberação de gases, os quais normalmente tendem a absorver o calor produzido, reduzindo a temperatura da reação, e assim, impedindo que a autoignição aconteça. Por outro lado, a deficiência de combustível pode fazer com que não exista calor suficiente para a autoignição acontecer (GHOSH et al., 2010; LEAL et al., 2010).

Uma vez que a base da técnica de síntese de reação de combustão deriva de conceitos termodinâmicos usados na química dos propelentes e explosivos, a mistura de combustão deve ser composta por um combustível redutor e por agentes oxidantes, que costumam ser caracterizados por certos parâmetros, tais como: razão de mistura, Φ_m (relação combustível/oxidante na mistura); razão equivalente, Φ ; coeficiente estequiométrico dos elementos, Φ_e ; entre outros (JAIN et al., 1981).

Jain et al. (1981) propuseram um método de cálculo simples para determinar o coeficiente estequiométrico elementar, aplicando o Φ_e , para sistemas com mais de um componente a fim de determinar rapidamente a estequiometria do sistema. O método se baseia no cálculo da valência total do combustível e do oxidante representado na equação 1:

$$\Phi_e = \frac{\sum ceo}{n(-1)\sum cer} \quad (1)$$

onde, ceo representa o coeficiente dos elementos oxidantes presentes na mistura, cer o coeficiente dos elementos redutores, e n a quantidade do agente redutor. Se $\Phi_e < 1$, a mistura apresenta excesso de combustível; por outro lado, se $\Phi_e > 1$, a

mistura é considerada deficiente em combustível; e, se $\Phi_e = 1$, a mistura é considerada estequiométrica.

Para o cálculo acima, os elementos são considerados com as valências que apresentam nos produtos gasosos da reação de combustão, que são CO_2 , H_2O e N_2 . Os elementos C e H são considerados como elementos redutores com valências correspondentes +4 e +1, respectivamente. O oxigênio é considerado um elemento oxidante com valência -2, e o nitrogênio com valência zero por não reagir com outros elementos, saindo na forma de gás nitrogênio (JAIN et al., 1981).

A temperatura da chama produzida pela combustão depende da força redutora disponível e da quantidade de gases que se formam na combustão, que conseqüentemente, têm fortes influências nas características do pó produzido. Temperaturas elevadas favorecem a cristalização e sinterização do pó; e, quanto maior a quantidade de gases gerados, maior será a dissipação de energia, ou seja, menor será a quantidade de energia disponível para a sinterização e cristalização da fase (FUMO, 1997).

Quando se tratando do uso em excesso de combustível durante a síntese de combustão, o oxigênio proveniente dos nitratos se torna deficiente na oxidação de todo o combustível presente, necessitando assim, buscar oxigênio do meio para que a combustão aconteça. E quando a mistura apresenta deficiência na quantidade de combustível, um excesso de oxigênio é apresentado durante a reação como função do balanço de oxigênio entre os reagentes (HWANG et al., 2005b). Portanto, além do teor de combustível utilizado numa reação de combustão, a sua característica físico-química também terá influência decisiva sobre as características dos gases gerados, na temperatura da combustão alcançada, e, conseqüentemente, sobre a formação e cristalização das fases geradas.

2.9 Combustíveis

Os combustíveis são substâncias que em contato com um agente oxidante, normalmente oxigênio, sofrem uma reação química que libera energia térmica.

Todo combustível guarda consigo uma energia potencial que é normalmente liberada de uma forma a ser utilizável. Embora muitas substâncias possam

apresentar esta característica, apenas algumas delas podem ser consideradas na prática como combustíveis com importância comercial e industrial.

A queima ou combustão é uma reação química na qual os constituintes do combustível se combinam com o oxigênio do ar, levando a produção de calor, chama, luz e gases (GARCIA, 2002). Para iniciar a queima de um combustível é necessário que ele atinja uma temperatura definida, chamada de temperatura de ignição.

Os combustíveis utilizados nesse trabalho são compostos orgânicos que diferem no tipo de grupo funcional presente em sua estrutura, mostrando um conjunto característico de propriedades físicas e químicas, que controlam a reatividade da reação como um todo.

O poder de entalpia da reação de combustão tem como base a energia liberada pelas ligações químicas presentes na estrutura molecular de seus reagentes (comburentes e combustíveis) e produtos.

Atualmente, vários combustíveis vêm sendo empregado na síntese de óxidos, entre eles têm-se: triazina tetraformol (TFTA) ($C_4H_{16}N_6O_2$) (RAIGOZA et al., 2012), ácido cítrico ($C_6H_8O_7$) (KUMAR et al., 2012b; RASOULI e MOEEN, 2011), alanina ($C_3H_7NO_2$) (BERGER et al., 2010), anilina (C_6H_7N) (LEAL et al., 2012; HWANG et al., 2005a), dihidrazida oxálica (ODH) ($C_2H_6N_4O_2$) (GONZÁLEZ-CORTÉS e IMBERT, 2013), hexametenotetramina ($C_6H_{12}N_4$) (KHANDEKAR et al., 2011), carbohidrazina [$CO(N_2H_3)_2$] (FU e LIN, 2009; SINGH et al., 2013), hidrazina na forma de hidrazina maléica ($C_4H_4N_2O_2$) (PATIL et al., 2008), glicina (NH_2CH_2COOH) (LEAL et al., 2010 e 2011; RASOULI e MOEEN, 2011), trietenotetramina ($C_6H_{18}N_4$) (IANOS et al., 2012), e a carboamida, mais conhecida como ureia [$CO(NH_2)_2$] (LEAL, 2009; PILATE et al., 2011; ZHURAVLEV et al., 2013).

A ureia, dentre todos os combustíveis testados em diferentes sistemas cerâmicos, é ainda o mais utilizado. Isto, provavelmente, se deve ao fato de ser um produto de fácil comercialização, por requerer pouca energia para a quebra das ligações, por gerar menor volume de gases, e por possibilitar a formação de materiais monofásicos e nanométricos. Muito embora, certas vezes, dependendo da aplicação desejada, se faz necessária a presença de fases segregadas para se obter propriedades específicas. Sendo assim, cresce a necessidade de se avaliar o efeito de outros combustíveis nas sínteses de diversos sistemas cerâmicos.

Pode-se dizer que um bom combustível, além de ter boa viabilidade comercial, deve reagir não violentamente, produzir menor volume de gases e agir como um complexante para cátions metálicos (TONIOLO et al., 2005). Outros fatores que também devem ser levados em consideração são: valência, tamanho da cadeia orgânica (massa molecular) e quantidade de agente oxidante e/ou redutor (COSTA et al., 2009a). Além disso, o tipo de combustível utilizado na síntese tem influência direta na temperatura e tempo de combustão, os quais são parâmetros importantes na síntese, e que determinam, na maioria das vezes, as características finais do produto sintetizado.

2.9.1 Ácido cítrico

O ácido cítrico ou citrato de hidrogênio, de nome oficial *ácido 2-hidroxi-1,2,3-propanotricarboxílico*, é um ácido orgânico fraco, da família dos ácidos carboxílicos, que se pode encontrar nos citrinos (frutas cítricas como o limão e a laranja). É muito utilizado como conservante natural (aumentando a ação de antioxidantes), sendo também conhecido por seu uso como acidulante INS 330, dando um sabor ácido e refrescante na preparação de alimentos e bebidas. Também é utilizado como agente em produtos de limpeza e em produtos cosméticos e farmacêuticos (VARGAS e MEDINA, 2012). Sua fórmula química é: $C_6H_8O_7$.

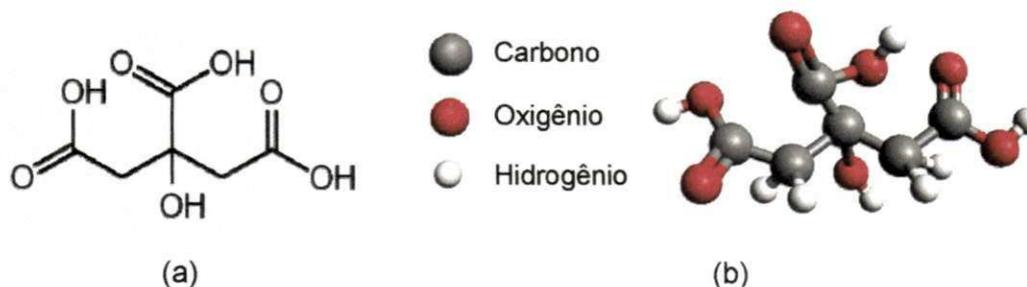
À temperatura ambiente, o ácido cítrico é um produto cristalino branco. Pode existir na forma anidra (sem água), ou na forma monohidratada contendo uma molécula de água para cada molécula de ácido cítrico. A forma anidra se cristaliza em água quente, enquanto a forma monohidratada se cristaliza em água fria. A forma monohidratada pode ser convertida em anidra aquecendo-se acima de 74°C (KENT, 2007).

As propriedades físicas e químicas do ácido cítrico monohidratado são: massa molar de 210,14 g/mol; entalpia de combustão de 1952 KJ/mol; densidade de 1,542 g/cm³ (20°C); solubilidade em água de 163 g/100 mL (20°C); ponto de fusão a 135°C, e se decompõe em dióxido de carbono e água (LIDE, 2009; KENT, 2007). A acidez é devido aos três grupos carboxilas (-COOH) que podem perder um próton em soluções, e conseqüentemente, formar um íon citrato. Os íons citratos, por sua vez, são considerados bons controladores de pH de soluções ácidas (PENNISTON

et al., 2008). Quimicamente, o ácido cítrico compartilha as características de outros ácidos carboxílicos.

A estrutura química do ácido cítrico, tanto na sua forma planar como na sua forma 3D, pode ser observada na Figura 7.

Figura 7 – Estrutura molecular do ácido cítrico: (a) estrutura planar da cadeia orgânica; (b) modelo 3D.



Fonte: Autoria própria.

2.9.2 Anilina

A anilina ou o aminobenzeno, de nome oficial *fenilamina*, é um composto que foi obtido pela primeira vez a partir da destilação seca do índigo (ou anil, um corante) em 1826, pelo químico alemão Otto Unverdorben, que a chamou primeiramente de *Crystallin* (KENT, 2007). É um composto que pertence à classe orgânica das amidas, e tem sua fórmula química descrita por: C_6H_7N .

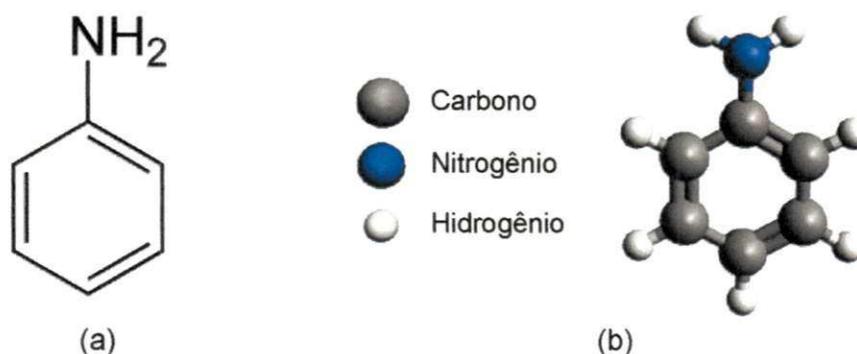
Dentre as propriedades físicas e químicas estão: massa molar de 93,13 g/mol; entalpia de combustão de 3390 KJ/mol; densidade de 1,0217 g/mL; solubilidade em água de 3,6 g/100 mL a 20°C; viscosidade de 4,43 cP a 20°C; ponto de fusão em -6,15°C; e, ponto de ebulição a 184,13°C. Como todo composto aromático, a anilina possui vapores tóxicos se inalados, não evapora facilmente a temperatura ambiente, sendo facilmente inflamável, queimando rapidamente com uma chama muito ampla e fumacenta. A anilina é levemente solúvel em água e se dissolve facilmente na maioria dos solventes orgânicos (KENT, 2007; LIDE, 2009).

A anilina, ao contrário do que muitos pensam, é um composto que varia do incolor ao levemente amarelado, e que tem apenas uma pequena parcela de sua produção destinada à fabricação de corantes. Logo, tem seu nome erroneamente utilizado como sinônimo de corante. Sua aplicação primária é na produção de

espumas rígidas e elastômeros de poliuretano, e como segundo plano, na produção de produtos químicos agrícolas, pinturas sintéticas, antioxidantes, estabilizadores para a indústria do látex, herbicidas, vernizes e explosivos (KAHL et al., 2011).

A estrutura química da anilina, tanto na sua forma planar como na sua forma 3D, pode ser observada na Figura 8.

Figura 8 – Estrutura molecular da anilina: (a) estrutura planar da cadeia orgânica; (b) modelo 3D.



Fonte: Autoria própria.

2.9.3 Carbohidrazina

A carbohidrazina, oficialmente nomeada de *1,3-diamino ureia*, é um derivado da ureia, em que ambos os grupamentos amida da ureia são substituídos por resíduos de hidrazina (HERMANSON, 2008). É um material cristalino branco que pode ser encontrado na forma de pó ou de pellets; e apresenta fórmula química: $\text{CH}_6\text{N}_4\text{O}$ ou $\text{CO}(\text{N}_2\text{H}_3)_2$.

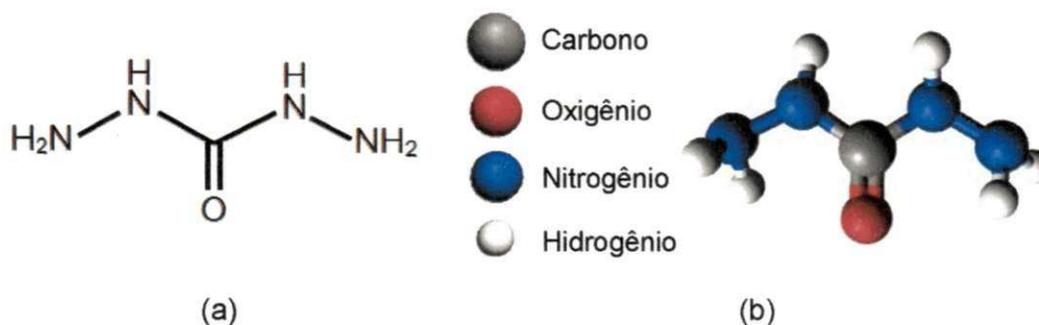
Dentre as propriedades químicas e físicas estão: massa molar de 90,09 g/mol; entalpia de combustão de 1135 KJ/mol (HWANG et al., 2004); densidade de aproximadamente $1,616 \text{ g/cm}^3$ (20°C); ponto de fusão em torno de 154°C ; e, tem característica não higroscópica com forte redutibilidade. É extremamente solúvel em água, mas praticamente insolúvel em etanol e em outros solventes orgânicos. Decompõe-se com exposição ao calor ou à luz ultravioleta (UV), formando amônio, hidrogênio e nitrogênio. E, reage com o oxigênio formando água e nitrogênio (HERMANSON, 2008; LIDE, 2009).

A carbohidrazina pode ser utilizada como um limpador (absorvedor) de oxigênio para evitar a corrosão em sistemas fechados de água; é geralmente

utilizada quando se requer estabilizar a pressão e a temperatura. É também utilizada como um auxiliar na indústria fotográfica para evitar descoloração, como intermediário para produtos farmacêuticos, estabilizadores e em produtos para tratamento químico da água (HERMANSON, 2008; CHEMICAL LAND, 2010).

A estrutura química da carbohidrazina, tanto na sua forma planar como na sua forma 3D, pode ser observada na Figura 9.

Figura 9 – Estrutura molecular da carbohidrazina: (a) estrutura planar da cadeia orgânica; (b) modelo 3D.



Fonte: Autoria própria.

2.9.4 Glicina

A glicina, ácido aminoacético ou glicocol, nomeada oficialmente de *ácido aminoetanóico*, é basicamente um aminoácido de baixo valor agregado, que geralmente se encontra na forma de um pó cristalino branco, sem odor e de sabor adocicado (VASUDEVAN et al., 2011). Sua fórmula química é: $C_2H_5NO_2$ ou NH_2CH_2COOH .

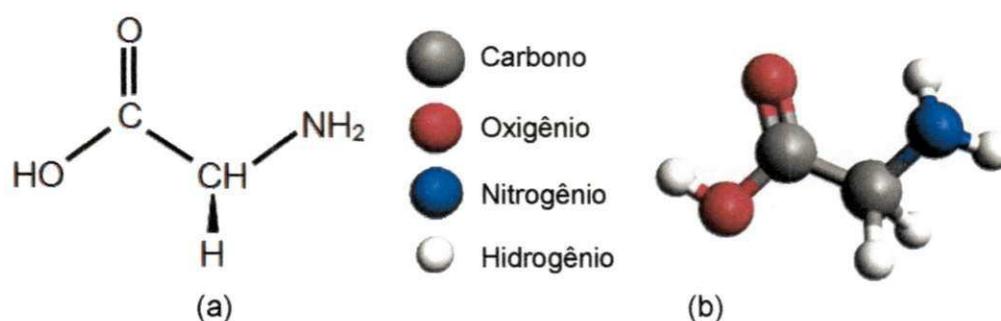
Dentre as propriedades químicas e físicas estão: massa molar de 75,07 g/mol; entalpia de combustão de 975 KJ/mol; densidade de aproximadamente 1,161 g/cm³; ponto de fusão em torno de 232-236°C; prontamente solúvel em água, ligeiramente solúvel no metanol e etanol; porém, insolúvel na acetona e no éter (LIDE, 2009).

Sua estrutura é composta de um grupo de ácido carboxílico e um grupo amino. Os aminoácidos apresentam um caráter anfótero, ou seja, reagem tanto com ácidos como com bases formando sais orgânicos. Quando dissolvidos em água, dissocia-se ficando em forma de íons, e permite a formação efetiva de complexos de

íons metálicos de diferentes tamanhos. É um composto bastante utilizado como intermediário na indústria química e de fármacos, como absorvedor de CO_2 na indústria de fertilizantes, como potencializador de sabor (adoçante), como agente complexante de íons metálicos, e como reabsorvedor de aminoácidos (USITC, 2008).

A estrutura química da glicina, tanto na sua forma planar como na sua forma 3D, pode ser observada na Figura 10.

Figura 10 – Estrutura molecular da glicina: (a) estrutura planar da cadeia orgânica; (b) modelo 3D.



Fonte: Autoria própria.

2.9.5 Ureia

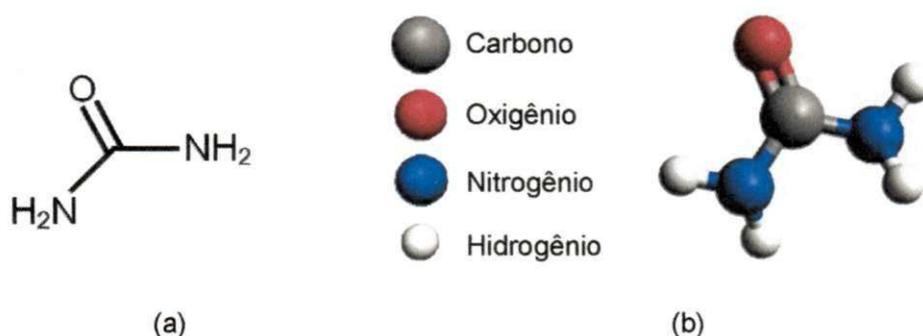
A ureia ou carbamida, nomeada oficialmente de *diaminometanal*, foi descoberta por Hilaire Rouelle em 1773. Foi o primeiro composto orgânico sintetizado artificialmente em 1828 por Friedrich Woehler, obtido a partir do aquecimento do cianato de amônio (sal inorgânico). Esta síntese derrubou a teoria de que os compostos orgânicos só poderiam ser sintetizados pelos organismos vivos (teoria da força vital) (MEESSEN, 2012). Sua fórmula química é descrita por: $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ou $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$.

Dentre as propriedades físicas e químicas estão: massa molar de 60,06 g/mol; entalpia de combustão de 636 KJ/mol; densidade de 1,3 g/cm³; e, ponto de fusão em aproximadamente 134°C. É considerada uma substância tóxica, solúvel em água e em álcool, ligeiramente solúvel em éter, e insolúvel em determinados solventes orgânicos. É considerada fracamente básica e forma sais em presença de ácidos fortes (LIDE, 2009).

É sintetizada industrialmente a partir da amônia e do dióxido de carbono, com aplicações destinadas a manufatura de plásticos, especialmente da resina ureia-formaldeído, e devido ao seu alto teor de nitrogênio, na fabricação de fertilizantes agrícolas; como estabilizador em explosivos de nitrocelulose; na alimentação de ruminantes; e ainda, pode ser utilizada para aumentar a solubilidade de corantes na indústria têxtil (MEESSEN, 2012).

A ureia é um aminoácido de baixo valor agregado, que possui em sua cadeia orgânica dois grupos aminas ligados por um grupo funcional carbonila. Sua estrutura química, tanto na sua forma planar como na sua forma 3D, pode ser observada na Figura 11.

Figura 11 – Estrutura molecular da ureia: (a) estrutura planar da cadeia orgânica; (b) modelo 3D.



Fonte: Autoria própria.

2.10 Transferência de calor e as formas de aquecimento

A transferência de calor é fundamentada por mecanismos físicos que permitem quantificar a energia transferida na unidade de tempo. O processo de transferência de calor pode ser definido como a energia em trânsito devido a uma diferença de temperatura.

Knight (2009) define *calor* como a energia que é transferida entre um sistema e o seu ambiente devido a uma diferença de temperatura que existe entre eles.

De acordo com Incropera et al. (2011), os fenômenos da transferência de calor representam papel importante em muitos problemas industriais e ambientais, citando como exemplo a da conversão da energia. Ressalta-se que os processos de

transferências de calor podem afetar o desempenho de sistemas de propulsão, como os motores de combustão interna e os motores de foguetes.

Para poder quantificar a quantidade de energia transferida na unidade de tempo (taxa ou velocidade de transporte de calor) entre dois meios, é necessário um melhor entendimento dos mecanismos físicos. Os três mecanismos conhecidos para transferência de calor são: condução, convecção e radiação.

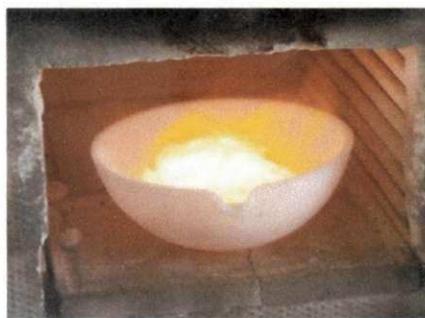
Para a maioria das situações práticas, dois ou mais mecanismos de transferência de calor atuam ao mesmo tempo. Nos problemas da engenharia, quando um dos mecanismos domina quantitativamente, soluções aproximadas podem ser obtidas desprezando-se os mecanismos não dominantes. Entretanto, deve ficar entendido que variações nas condições do problema podem fazer com que um mecanismo desprezado, que talvez fosse importante, altere o resultado final.

Neste trabalho será utilizado como fonte de aquecimento externo uma base cerâmica resistiva e um forno mufla. Azevedo (2010) ao sintetizar Al_2O_3 via reação de combustão também fez uso destes dois modos de aquecimento externo (Figura 12) e relatou que de acordo com o tipo do aquecimento utilizado, uma mudança na cor da chama de combustão era observada, e que levava a uma alteração na temperatura e no tempo de combustão alcançado durante a síntese, visto que se tratava de diferentes condições de processos de transferência de calor.

Figura 12 – Imagens das cores da chama de combustão capturadas durante as sínteses das amostras de alumina conduzidas (a) na base cerâmica e (b) no forno mufla.



(a)



(b)

Fonte: Azevedo, 2010.

Lima et al. (2010) reportaram a síntese de ferrita de cobalto por reação de combustão utilizando três tipos de aquecimento externo: base cerâmica, forno mufla

e forno micro-ondas. Os autores observaram que as sínteses conduzidas na base cerâmica apresentavam o processo de condução e convecção como mecanismos de transporte de calor atuantes. Todavia, observaram também que o mecanismo predominante era o de condução, uma vez que uma maior quantidade de calor era transferida pelo contato físico da região mais quente (base cerâmica) para a região mais fria (cadinho), facilitando assim a ativação da reação. Para o aquecimento usando o forno tipo mufla, os autores também reportaram que o processo de transferência de calor se dava pelos mecanismos de condução e convecção. Neste caso, entretanto, como a reação ocorria no interior de um forno mufla pré-aquecido a 500°C, que manteve sua porta aberta para oxigenação da reação e expulsão dos gases gerados, perdas de calor por convecção também foram observadas, porém de intensidades bem menores que as perdas em ambiente aberto como a base cerâmica. Ou seja, a condução continuou sendo o mecanismo predominante de transferência de calor, mas com uma maior contribuição da convecção, que favoreceu ao aumento da temperatura de combustão e a redução do tempo de duração da reação.

Apesar de Lima et al. (2010) não terem mencionado a atuação do mecanismo de transferência de calor por radiação na mufla, este se mostra presente e bastante atuante sobre o sistema de combustão em questão.

Neste trabalho, portanto, além de avaliarmos o efeito do tipo de combustível utilizado na síntese do $ZnAl_2O_4$, também avaliamos o efeito do tipo de fonte de aquecimento externo sobre os parâmetros de temperatura e tempo de chama de combustão, e como estes influenciam as características estruturais e morfológicas do produto final obtido.

3 METODOLOGIA

3.1 Materiais

Para a síntese das amostras de ZnAl_2O_4 foram utilizados os reagentes descritos na Tabela 2.

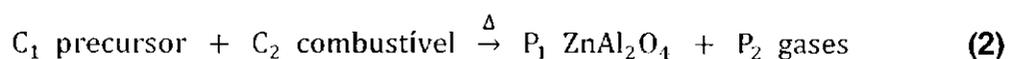
Tabela 2 – Reagentes utilizados na síntese do ZnAl_2O_4 via reação de combustão e suas características.

Reagente	Fórmula química	Fabricante	Massa Molar (g/mol)	Pureza (%)
Nitrato de zinco	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Vetec	297,48	98,0
Nitrato de alumínio	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Vetec	375,13	99,0
Ácido cítrico monohidratado	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Nuclear	210,14	99,5
Anilina	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	Nuclear	93,13	99,0
Carbohidrazina	$\text{CH}_5\text{N}_4\text{O}$	Alfa Aesar	90,09	97,0
Glicina	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$	Vetec	75,07	98,5
Ureia	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	Vetec	60,06	98,5

3.2 Métodos

3.2.1 Cálculos dos reagentes utilizados na síntese do espinélio ZnAl_2O_4

A reação química proposta para síntese do aluminato de zinco (ZnAl_2O_4) por reação de combustão seguiu o esquema da equação 2:



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

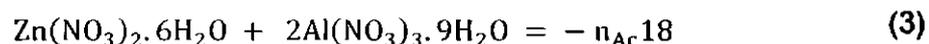
A composição inicial de cada reação, contendo os nitratos metálicos como agentes oxidantes e fonte de cátions mais o combustível como agente redutor, teve como base a teoria dos propelentes e explosivos, que utiliza a valência total dos reagentes oxidantes e redutores, de modo a favorecer a relação estequiométrica oxidante/combustível, $\Phi_e = 1$ (PHANI et al., 2001 e JAIN et al., 1981), como apresentado a seguir.

Tomando como base as massas molares descritas na Tabela 2, determinou-se a quantidade estequiométrica (em gramas) dos reagentes, multiplicando-se a quantidade de matéria (em mol) de cada elemento pela massa molar do seu respectivo reagente. Como a fase aluminato de zinco (ZnAl_2O_4) é composta de 1 mol de Zn^{+2} e 2 mol de Al^{+3} , então, temos:

- Nitrato de zinco: 1 mol x 297,48 g/mol = 297,48 g;
- Nitrato de alumínio: 2 moles x 375,13 g/mol = 750,26 g.

A quantidade de combustível empregado na obtenção da composição estequiométrica foi determinada com base na quantidade de matéria (em mol) dos elementos metálicos e na valência total dos nitratos desses elementos. Carbono (+4), hidrogênio (+1), alumínio (+3) e zinco (+2) foram considerados como elementos redutores. O oxigênio foi considerado como elemento oxidante com valência (-2), e o nitrogênio como elemento neutro, com valência igual a zero, uma vez que ele é convertido em nitrogênio molecular durante a combustão, sendo liberado na forma de gás nitrogênio (N_2). Assim, temos:

- Quantidade de matéria de ácido cítrico monohidratado (n_{Ac}) (em mol) calculada de acordo com sua valência total igual a 18:

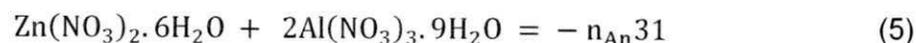


$$\begin{aligned} & (1 \text{ mol de nitrato de zinco} \times \text{sua valência total}) + \\ & + (2 \text{ moles de nitrato de alumínio} \times \text{sua valência total}) = -n_{Ac}18 \end{aligned} \quad (4)$$

$$[1 \times (-10)] + [2 \times (-15)] = -n_{Ac}18$$

$$n_{Ac} = 2,222 \text{ mol}$$

- Quantidade de matéria de anilina (n_{An}) (em mol) calculada de acordo com sua valência total igual a 31:

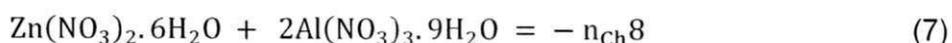


$$\begin{aligned} & (1 \text{ mol de nitrato de zinco} \times \text{sua valência total}) + \\ + & (2 \text{ moles de nitrato de alumínio} \times \text{sua valência total}) = -n_{An}31 \end{aligned} \quad (6)$$

$$[1 \times (-10)] + [2 \times (-15)] = -n_{An}31$$

$$n_{An} = 1,290 \text{ mol}$$

- Quantidade de matéria de carboidrazina (n_{Ch}) (em mol) calculada de acordo com sua valência total igual a 8:

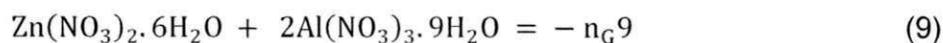


$$\begin{aligned} & (1 \text{ mol de nitrato de zinco} \times \text{sua valência total}) + \\ + & (2 \text{ moles de nitrato de alumínio} \times \text{sua valência total}) = -n_{Ch}8 \end{aligned} \quad (8)$$

$$[1 \times (-10)] + [2 \times (-15)] = -n_{Ch}8$$

$$n_{Ch} = 5,000 \text{ mol}$$

- Quantidade de matéria de glicina (n_G) (em mol) calculada de acordo com sua valência total igual a 9:

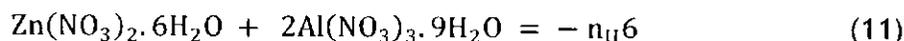


$$\begin{aligned} & (1 \text{ mol de nitrato de zinco} \times \text{sua valência total}) + \\ + & (2 \text{ moles de nitrato de alumínio} \times \text{sua valência total}) = -n_G9 \end{aligned} \quad (10)$$

$$[1 \times (-10)] + [2 \times (-15)] = -n_G9$$

$$n_G = 4,444 \text{ mol}$$

- Quantidade de matéria de ureia (n_U) (em mol) calculada de acordo com sua valência total igual a 6:



$$\begin{aligned} & (1 \text{ mol de nitrato de zinco} \times \text{sua valência total}) + \\ & + (2 \text{ moles de nitrato de alumínio} \times \text{sua valência total}) = -n_U 6 \end{aligned} \quad (12)$$

$$[1 \times (-10)] + [2 \times (-15)] = -n_U 6$$

$$n_U = 6,667 \text{ mol}$$

Para determinar a quantidade estequiométrica (em gramas) de cada combustível, multiplicou-se sua quantidade de matéria (em mol) pela sua respectiva massa molar. Logo, tivemos:

- Massa do ácido cítrico monohidratado: $2,222 \text{ mol} \times 210,14 \text{ g/mol} = 466,93\text{g}$;
- Massa da anilina: $1,290 \text{ mol} \times 93,13 \text{ g/mol} = 120,14 \text{ g}$;
- Massa da carbohidrazina: $5,000 \text{ mol} \times 90,09 \text{ g/mol} = 450,45 \text{ g}$;
- Massa da glicina: $4,444 \text{ mol} \times 75,07 \text{ g/mol} = 333,61 \text{ g}$;
- Massa de ureia: $6,667 \text{ mol} \times 60,06 \text{ g/mol} = 400,42 \text{ g}$.

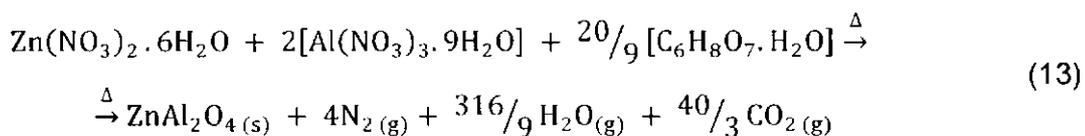
Na Tabela 3 estão descritas as proporções de cada reagente utilizado na síntese do ZnAl_2O_4 . Para não haver desperdícios de reagentes durante a reação de combustão, devido à capacidade do cadinho de sílica vítrea ser de apenas 200 mL, todos os valores encontrados para as quantidades estequiométricas (em gramas) dos reagentes (nitratos e combustíveis) foram divididos por 70 (m/70), antes de serem misturados no cadinho. Sendo assim, a quantidade total de reagentes foi de apenas 21,638; 16,684; 21,403; 19,734 e 20,688 g, para as reações utilizando ácido cítrico, anilina, carbohidrazina, glicina e ureia, respectivamente.

Tabela 3 – Massas dos reagentes utilizados na síntese por combustão do $ZnAl_2O_4$.

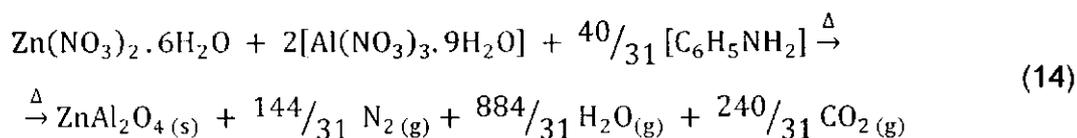
Reagente	Massa molar (g/mol)	Número de moles (mol)	Massa do reagente (m) (g)	m/70 (g)
Nitrato de zinco	297,48	1	297,48	4,250
Nitrato de alumínio	375,13	2	750,28	10,718
Ácido cítrico monohidratado	210,14	$\frac{20}{9} = 2,222$	466,93	6,670
Anilina	93,13	$\frac{40}{31} = 1,290$	120,14	1,716
Carbohidrazina	90,09	5	450,45	6,435
Glicina	75,07	$\frac{40}{9} = 4,444$	333,61	4,766
Ureia	60,06	$\frac{40}{6} = 6,667$	400,42	5,720

Assumindo uma combustão completa, a reação estequiométrica ($\Phi_e = 1$) da síntese do espinélio $ZnAl_2O_4$ segue a definição descrita para o balanço de oxigênio igual a zero ($BO = 0$), onde todo o teor de oxigênio proveniente dos nitratos metálicos chegam a oxidar completamente o combustível presente na mistura (HWANG et al., 2005b). Com base nisto, temos as seguintes equações:

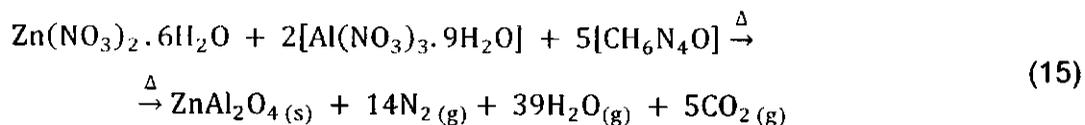
- Utilizando ácido cítrico monohidratado como combustível:



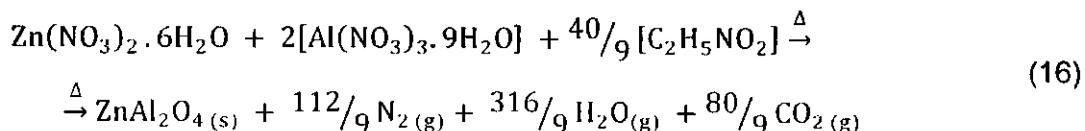
- Utilizando anilina como combustível:



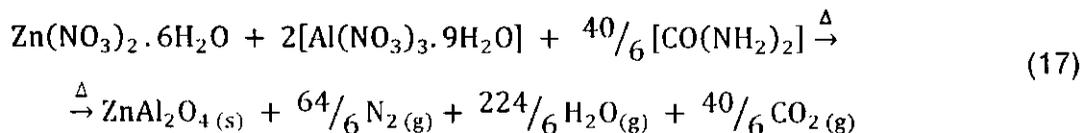
- Utilizando carbohidrazina como combustível:



- Utilizando a glicina como combustível:



- Utilizando ureia como combustível:



3.2.2 Síntese do espinélio ZnAl_2O_4

O processo de síntese por reação de combustão em si envolveu inicialmente a mistura dos reagentes em um cadinho de sílica vítrea. Para a obtenção do espinélio ZnAl_2O_4 como fase desejada foram utilizados os nitratos de zinco e de alumínio como agentes oxidantes e fonte de cátions na mistura (Zn^{2+} e Al^{3+}), enquanto o papel de agente redutor foi assumido pelos combustíveis: ácido cítrico monohidratado, anilina, carbohidrazina, glicina e ureia, separadamente.

Além de termos como variante o tipo de combustível utilizado na síntese por combustão do ZnAl_2O_4 , utilizou-se também dois tipos diferentes de fonte de aquecimento, uma base cerâmica resistiva e um forno mufla.

Ao colocar o cadinho com os reagentes (nitratos + combustível) sobre a base cerâmica (temperatura máxima em torno de 600°C) ou forno mufla, observou-se uma rápida dispersão dos reagentes, como resultado da desidratação dos nitratos e do combustível, o que favoreceu a homogeneização da solução. Ainda durante o aquecimento, observou-se um considerável aumento de viscosidade da solução,

associado com uma grande volatilização de gases e formação de bolhas, conduzindo ao momento de ignição da reação, e posterior processo de combustão.

No procedimento utilizando um forno mufla como fonte de aquecimento, o modelo utilizado foi um forno EDX 3000, pré-aquecido a aproximadamente 500°C, que permaneceu com a porta aberta durante todo o processo de ignição seguido da combustão, para que houvesse a fuga dos gases.

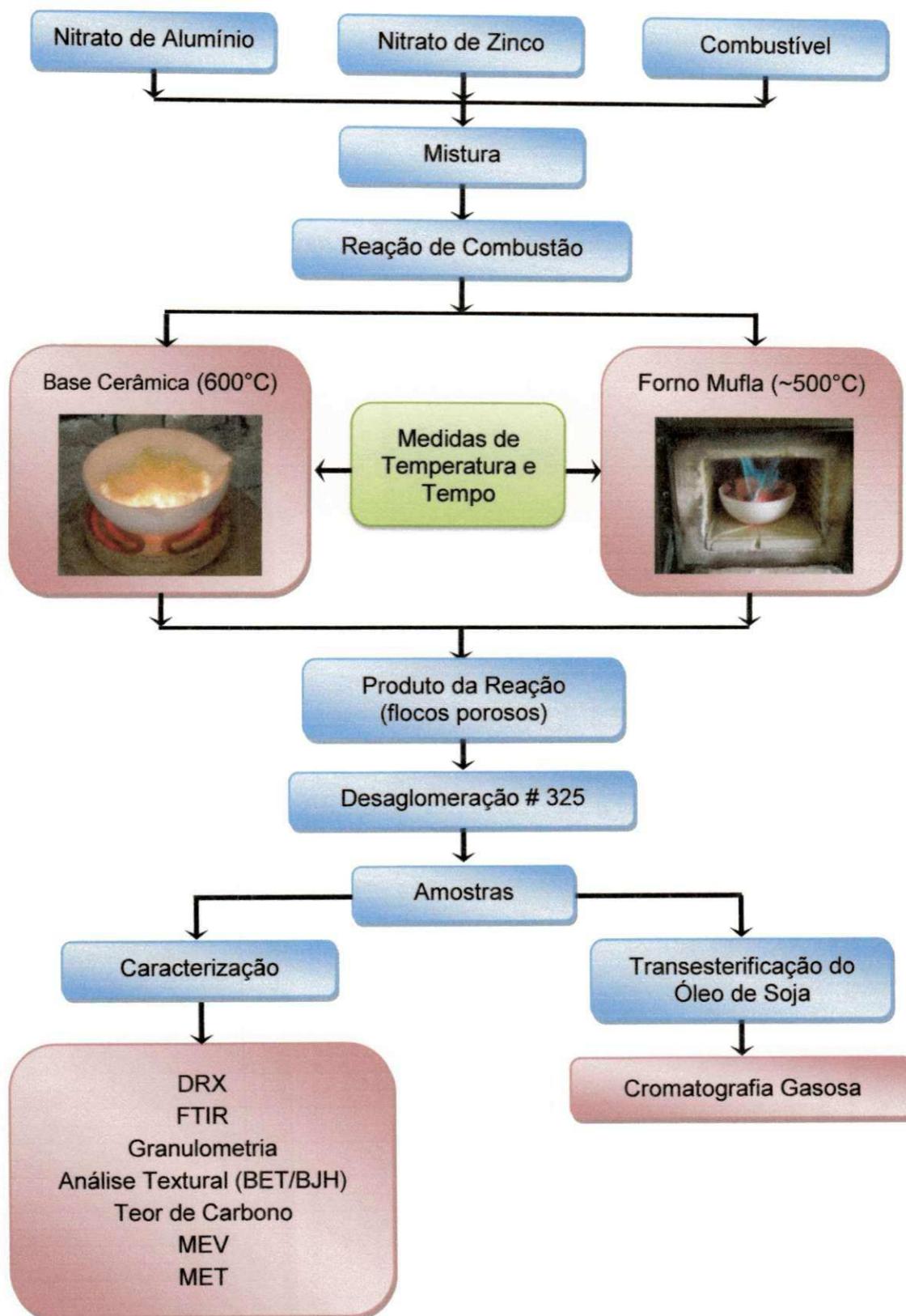
Após cessação da chama de combustão, o produto final obtido, na forma de "flocos" porosos, foi então desaglomerado em almofariz e peneirado a 325 *mesh* (abertura de 45 µm), antes de serem submetidos às caracterizações e ao teste catalítico na transesterificação do óleo de soja.

3.2.2.1 *Medidas de temperatura e tempo*

Durante as sínteses, a temperatura da reação foi acompanhada de forma *online*, com medições a cada 5 segundos durante toda a reação, sendo a medida inicial no momento em que a mistura foi colocada sobre a base cerâmica ou dentro do forno mufla, e a medida final no momento de extinção da chama de combustão. Para o acompanhamento da temperatura foi utilizado um pirômetro infravermelho de marca Raytek (RAYR3I ± 2°C). O tempo de duração da chama de combustão foi medido de forma manual por meio de um cronômetro digital de marca StopWatch (Vitese).

Uma forma simplificada do processo de síntese adotado para a obtenção das amostras de ZnAl₂O₄ pode ser observada na Figura 13.

Figura 13 – Fluxograma do processo de síntese e caracterização das amostras de $ZnAl_2O_4$.



Fonte: Autoria própria.

Na Tabela 4 estão descritos os códigos adotados para as amostras de ZnAl_2O_4 obtidas na base cerâmica resistiva e no forno mufla, respectivamente.

Tabela 4 – Códigos adotados para os todas as amostras de ZnAl_2O_4 em estudo.

Código das amostras de ZnAl_2O_4		
Combustível	Base cerâmica	Forno mufla
Ácido cítrico	BAc	MAc
Anilina	BAn	MAn
Carbohidrazina	BCh	MCh
Glicina	BG	MG
Ureia	BU	MU

3.2.3 Caracterização do ZnAl_2O_4

Algumas análises foram realizadas em parceria com algumas instituições de ensino e com a empresa OXITENO que analisou o teor de carbono das amostras de ZnAl_2O_4 . As análises de MEV e MET foram realizadas no Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), e os testes catalíticos de bancada realizados no Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas (UFAL). As demais caracterizações foram realizadas na própria Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

3.2.3.1 Difração de raios X

As amostras em estudo foram caracterizadas por difração de raios X para identificação das fases formadas e cálculo do tamanho de cristalito. O equipamento utilizado foi um difratômetro de raios X da Shimadzu, modelo XRD 6000. A varredura foi realizada na região de 20 a 80° 2 θ , usando uma velocidade de 2°/min e uma radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) gerada aplicando-se voltagem e corrente de 40 KV e 30 mA, respectivamente.

O tamanho de cristalito foi calculado a partir da linha de alargamento de raios X (d_{311}) por meio da deconvolução da linha de difração secundária do cério policristalino (utilizado como padrão) utilizando-se a equação de Scherrer (equação 18):

$$d = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (18)$$

onde, d é o diâmetro médio das partículas; k é a constante de proporcionalidade que depende da forma das partículas, assumida como sendo esférica (0,89); λ o comprimento de onda da radiação do $\text{CuK}\alpha$ (1,5418 Å); β a largura à meia altura do pico; e θ o ângulo de difração (KLUNG e ALEXANDER, 1962).

3.2.3.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

Os espectros de infravermelho foram coletados em pastilhas de KBr a 0,2%, usando um espectrômetro Shimadzu Spectrum BX – Perkin Elmer, entre 4000 e 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 20 varreduras. Esta técnica foi utilizada para observar as bandas características do espinélio em estudo, atestando sua identidade.

3.2.3.3 Distribuição granulométrica

Para a realização deste tipo de caracterização, as amostras foram desaglomeradas e peneiradas em malha #325 (abertura de 45 μm), dispersas em água destilada com ultrassom durante 5 minutos, e, em seguida, analisadas em um Granulômetro CILAS modelo 1064 LD.

3.2.3.4 Análise textural por adsorção de N_2

A medida de área superficial e as isotermas de adsorção/dessorção foram obtidas por meio da adsorção de nitrogênio, utilizando um porosímetro modelo NOVA 3200e da Quantachrome. Para a análise dos resultados de área superficial foi utilizada a teoria desenvolvida por Brunauer, Emmet e Teller (BET). A partir desta

técnica também foi determinado o tamanho médio da partícula por meio da equação 19 (REED, 1995):

$$D_{BET} = \frac{6}{D \cdot S_{BET}} \quad (19)$$

onde, D_{BET} é o diâmetro esférico equivalente ($\times 10^{-3}$) (nm); D é a densidade verdadeira (g/cm^3); e, S_{BET} a área superficial (m^2/g).

O volume de poro e o diâmetro de poro foram determinados pela teoria desenvolvida por Brunauer, Joyner e Halenda (BJH).

Os resultados das análises estão apresentados em tabelas e também na forma gráfica (isotermas).

3.2.3.5 Teor de carbono

O teor de carbono presente nas amostras foi determinado num aparelho LECO modelo CS-200, cuja técnica de infravermelho se baseia na absorção dos gases em comprimentos de ondas específicos, e os resultados apresentados em percentagem. Foram analisadas amostras com massa em torno de 0,15 g.

3.2.3.6 Microscopia eletrônica de varredura

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada no estudo da morfologia dos aglomerados de partículas das amostras de ZnAl_2O_4 , utilizando um microscópio eletrônico de varredura modelo XL30 FEG, marca Philips. As amostras na forma de pós foram dispersas em acetona e desaglomeradas por ultrassom. Uma gota da suspensão bem diluída foi depositada sobre o porta-amostras, previamente polido com alumina, o qual foi recoberto com uma fina película de ouro, que atuou como meio condutor para realização da análise.

3.2.3.7 Microscopia eletrônica de transmissão

O tamanho e a morfologia das partículas e/ou aglomerados também foram analisados por microscopia eletrônica de transmissão (MET). Para a análise foi

utilizado um microscópio eletrônico de transmissão modelo EM420, marca Philips (voltagem de 120 KV).

3.2.4 Teste catalítico

Todas as amostras foram avaliadas como catalisadores nas reações de transesterificação do óleo de soja em presença de metanol (usado como agente de alcóólise) para produção de biodiesel.

As reações foram realizadas em triplicata, e foram conduzidas em um reator de aço inox acoplado a uma placa aquecedora conforme mostra a Figura 14, onde os parâmetros de temperatura e pressão puderam ser acompanhados pela presença de um termopar e de um manômetro, respectivamente. Durante as reações, as soluções de óleo/metanol/catalisador foram mantidas sob constante agitação (~700 rpm) por meio de um agitador magnético.

Figura 14 – Reator de inox com chapa de aquecimento e controlador de temperatura e pressão.



Fonte: Autoria própria.

A princípio foram realizados testes catalíticos exploratórios em condições padronizadas, com a finalidade de verificar a transformação do óleo de soja em biodiesel (ésteres metílicos). Logo, estipulou-se que seriam utilizados parâmetros brandos de reação, desencadeando nas seguintes condições:

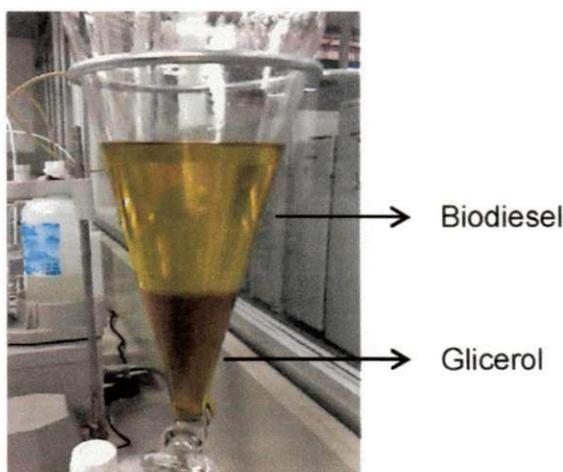
- razão molar metanol/óleo/catalisador de 600/100/1, ou seja, 2,8 mL de metanol; 10 g de óleo de soja; e, 0,1 g de catalisador;
- temperatura reacional de 150 °C;
- e, tempo reacional de 1 h.

Em seguida, a amostra com maior atividade catalítica nas condições brandas citadas foi, então, submetida a testes em condições consideradas mais severas, cujos parâmetros adotados foram:

- razão molar metanol/óleo/catalisador de 2700/100/4, ou seja, 12,6 mL de metanol; 10 g de óleo de soja; e, 0,4 g de catalisador;
- temperatura reacional de 200 °C;
- e, tempo reacional de 4 h.

Após transesterificação, o produto reacional obtido foi transferido para um funil de decantação (Figura 15) para realização do processo de lavagem (com água destilada) e separação das fases presentes (biodiesel e glicerol). Finalizado esse processo, a fase assumida como biodiesel foi transferida para tubos de ensaio e encaminhada à centrifugação a 9000 rpm por 10 min com a finalidade de separar resíduos de água e/ou catalisador remanescentes. Após esta etapa, o produto reacional foi colocado em tubos *ependorf* de 1,5 mL e acondicionado à temperatura de 6-10°C, para posterior análise em cromatografia gasosa.

Figura 15 – Funil de decantação utilizado no processo de lavagem e separação das fases.



Fonte: Autoria própria.

O óleo utilizado nas reações de transesterificação foi o óleo de soja comercial, cuja composição em ácidos graxos e características físico-químicas, presentes nas Tabelas 5 e 6, respectivamente, se encontram de acordo com os valores estabelecidos pela literatura (NETO et al., 2000) e pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), não comprometendo, portanto, a qualidade do biodiesel produzido. Estes dados foram determinados experimentalmente por Feitosa (2012), que revela em seu trabalho maiores detalhes da metodologia aplicada no processo de caracterização do óleo comercial.

Tabela 5 – Percentual de ácidos graxos do óleo de soja.

Representação	Ácidos graxos	% Literatura*	% Experimental
C12:0	Láurico	0,1 (máximo)	0,1
C14:0	Mirístico	0,2 (máximo)	0,1
C16:0	Palmítico	9,9-12,2	9,8
C18:0	Esteárico	3-5,4	4,5
C18:1(9)	Oléico	17,7-26	19,0
C18:2(9,12)	Linoléico	49,7-56,9	55,5
C18:3(9,12,15)	Linolênico	5,5-9,5	9,5
C20:0	Araquídico	0,2-0,5	0,2
C20:1(5)	Gadolêico	0,1-0,3	0,2
C22:0	Behênico	0,3-0,7	0,4
C22:1(13)	Erúcico	0,3	0,3
C24:0	Lignocérico	0,4	0,4

* Neto et al., 2000.

Fonte: Feitosa, 2012.

Tabela 6 – Caracterização do óleo de soja comercial utilizado nas reações de transesterificação em comparação aos valores tidos como referência.

Caracterização do Óleo	Valor Experimental	Valor Estabelecido ANVISA*
Índice de Iodo (g I ₂ / 100 g)	138,6	120,0 – 141,0
Índice de Acidez (% de ácido oléico)	0,06	< 0,3
Massa específica 20°C (kg/m ³)	921	919- 925
Viscosidade cinemática 40°C (mm ² /s)	33,0	-

* Valor estabelecido pela RDC N°482, de 23/09/1999, da Agência Nacional da Vigilância Sanitária - ANVISA.

Fonte: Feitosa, 2012.

3.2.4.1 Cromatografia em fase gasosa

Para determinação do rendimento (%) em biodiesel, a caracterização dos ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME – *fatty acid methyl ester*) foi efetuada pela técnica de cromatografia gasosa (CG) utilizando um equipamento Varian 3400 CX equipado com um detector FID (*Flame Ionization Detection*) e uma coluna capilar curta DB1 da *J&W Scientific*. A temperatura do detector foi de 250°C e a do injetor de 240°C. A temperatura do forno foi programada para ir de 150 até 260°C, a uma taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹. O gás de arraste empregado foi o gás H₂ de alta pureza.

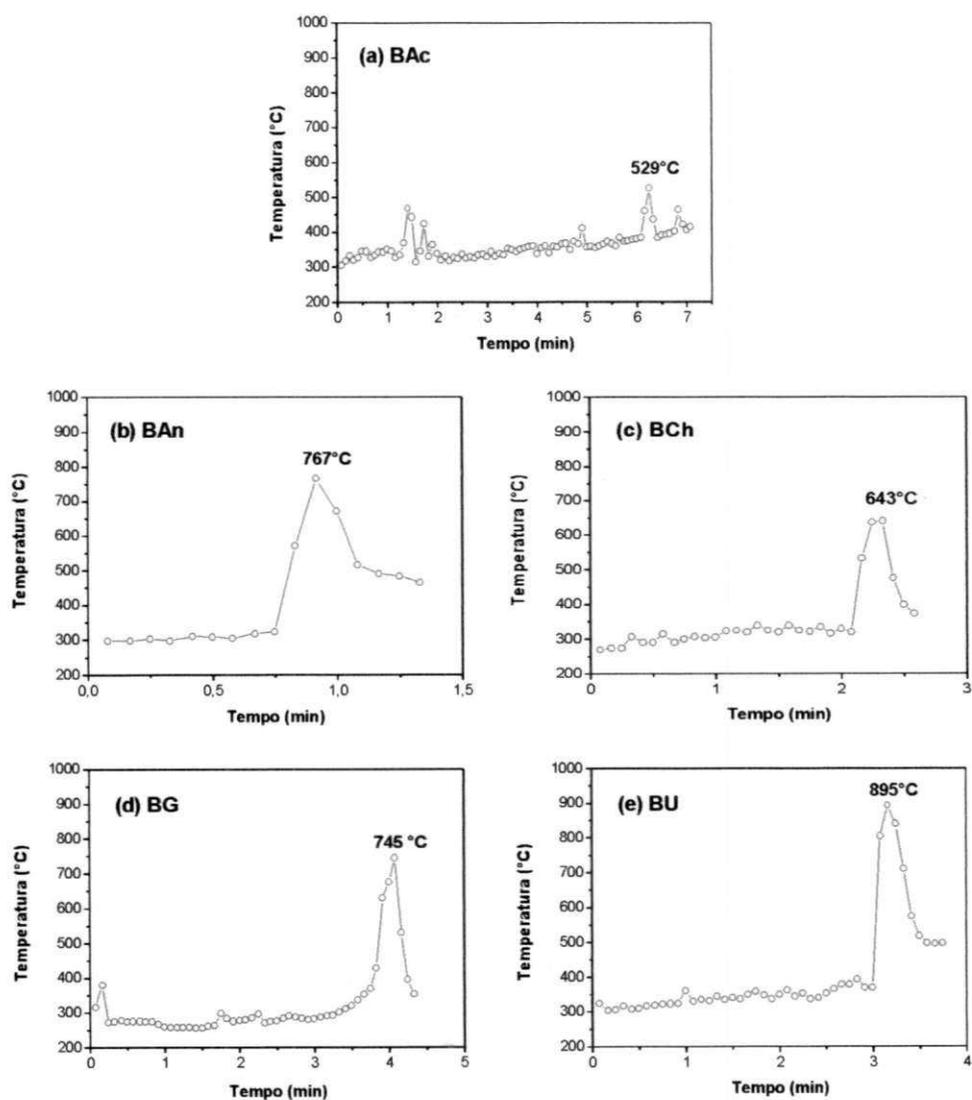
A preparação das amostras consistiu na diluição de 50 mg destas em 50 mL de *n*-hexano padrão UV/HPLC (Vetec P.A./A.C.S.) e posterior injeção de 1 µL da solução no cromatógrafo. O padrão utilizado foi o padrão interno fornecido pela Varian Inc.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Medidas de temperatura e tempo

O comportamento da temperatura em função do tempo de reação, medido durante a síntese das reações de combustão das amostras de ZnAl_2O_4 obtidas na base cerâmica utilizando os diferentes tipos de combustíveis, pode ser observado na Figura 16.

Figura 16 – Comportamento da temperatura em função do tempo de reação durante as sínteses das amostras de ZnAl_2O_4 conduzidas na base cerâmica com os combustíveis: (a) ácido cítrico; (b) anilina; (c) carbohidrazina; (d) glicina; e, (e) ureia.



Fonte: Autoria própria.

De acordo com a Figura 16a, observa-se um comportamento de grandes oscilações de temperatura durante todo o intervalo de síntese da reação de combustão da amostra obtida com ácido cítrico (BAc). Nesta síntese, por sua vez, não houve a presença de chama de combustão, mas sim, um calor na forma de brasas incandescentes chegando a uma temperatura máxima de 529°C, o que fez necessitar de um maior tempo de reação, 7 minutos, para a queima total dos reagentes.

As demais reações (Figuras 16b, 16c, 16d e 16e), no entanto, mostraram pequenas oscilações de temperatura durante todo o tempo da reação. Isto ocorre devido à desidratação dos nitratos mais o combustível, que conduz a uma grande liberação de gases e aumento da viscosidade da mistura, proporcionando, em seguida, sua ignição. Como esperado, a temperatura da chama de combustão aumenta substancialmente logo após a ignição, atingindo a temperatura máxima da reação.

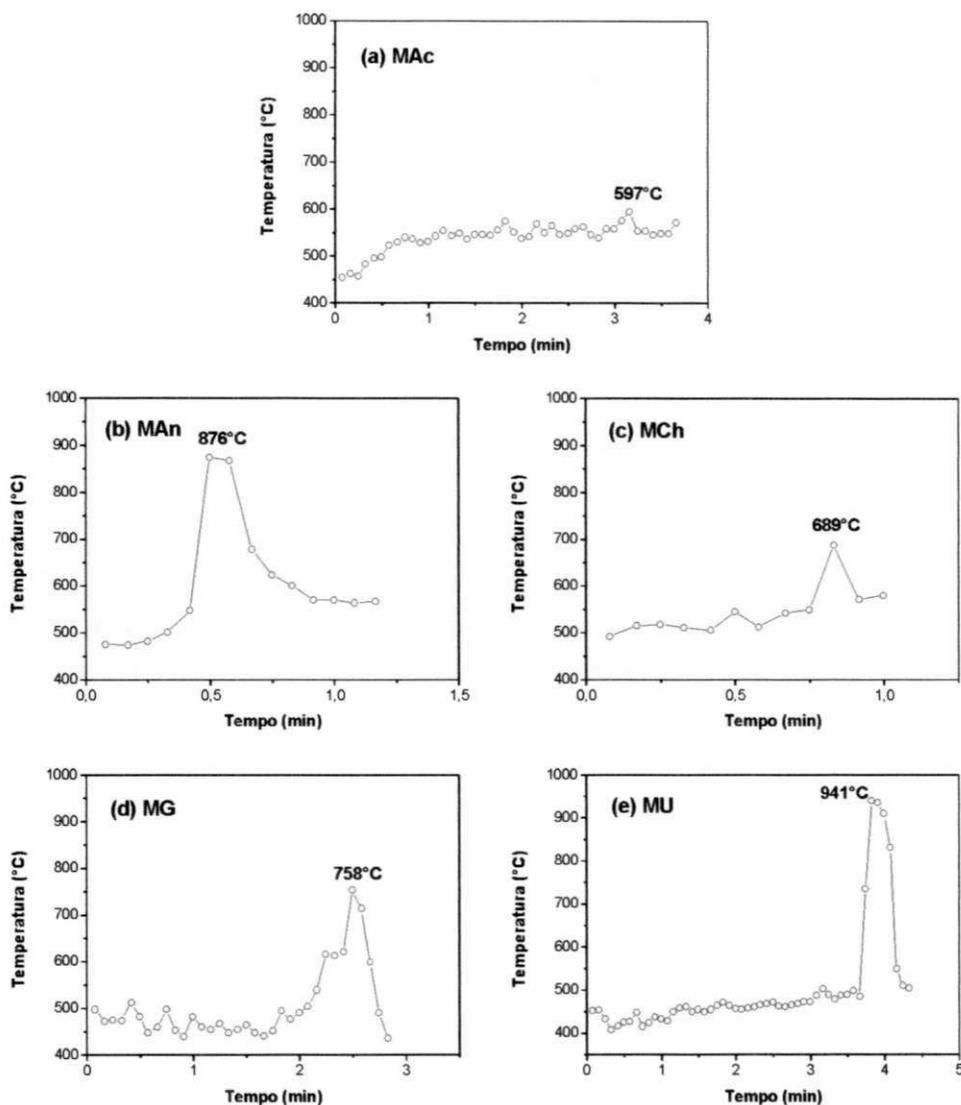
O maior valor de temperatura máxima alcançada nas reações conduzidas na base cerâmica foi utilizando a ureia como combustível (BU), cujo valor foi de 895°C, com tempo de reação em torno de 3.7 minutos. Os combustíveis anilina e glicina se mostraram instáveis quanto a sua capacidade redutora para o sistema $ZnAl_2O_4$, pois suas reações se mostraram inconstantes quanto a geração de chama de combustão. Algumas vezes estas se fizeram presentes, outras não. Nas Figuras 16b e 16d, entretanto, estão representadas sínteses utilizando anilina (BAn) e glicina (BG) que apresentaram chama de combustão, e alcançaram temperaturas máximas de combustão relativamente altas, cujos valores foram de 767 e 745°C, respectivamente. O menor tempo de duração de reação pertenceu à síntese da amostra BAn, que foi pouco mais que 1 minuto.

As sínteses utilizando carbohidrazina (BCh), diferenciaram das demais, por apresentarem um comportamento mais explosivo logo após a ignição. A Figura 16c mostra que embora a carbohidrazina apresente um caráter explosivo, a síntese da amostra BCh apresentou um valor de temperatura máxima de combustão não tão alto, em torno de 643°C, que provavelmente está relacionado com a dissipação de energia em função da velocidade e quantidade dos gases liberados.

O comportamento da temperatura em função do tempo de reação, medido durante as sínteses de combustão das amostras de $ZnAl_2O_4$ utilizando o forno mufla

como fonte de aquecimento para os diferentes combustíveis, pode ser observado na Figura 17.

Figura 17 – Comportamento da temperatura em função do tempo de reação durante as sínteses das amostras de $ZnAl_2O_4$ conduzidas no forno mufla com os combustíveis: (a) ácido cítrico; (b) anilina; (c) carbohidrazina; (d) glicina; e, (e) ureia.



Fonte: Autoria própria.

Assim como observado na base cerâmica, a reação conduzida no forno mufla utilizando ácido cítrico (MAC) também não apresentou chama de combustão, mas apenas a presença de brasas incandescentes. Seu comportamento térmico pode ser observado na Figura 17a, onde se verifica apenas oscilações de temperatura

durante todo o intervalo da reação, atingindo uma temperatura máxima de 597°C num tempo de reação de 3.7 minutos.

As amostras MAn (Figura 17b) e MCh (Figura 17c) apresentaram os menores valores de tempo de reação, que foram em torno de apenas 1 minuto, e temperatura máxima de reação de 876°C e 689°C, respectivamente. A reação usando carbohidrazina manteve seu caráter explosivo, enquanto as reações utilizando anilina, seja na base cerâmica (BAn) ou no forno mufla (MAn), mostraram que embora tenham apresentado uma grande quantidade de gases, estas mantiveram temperaturas relativamente altas.

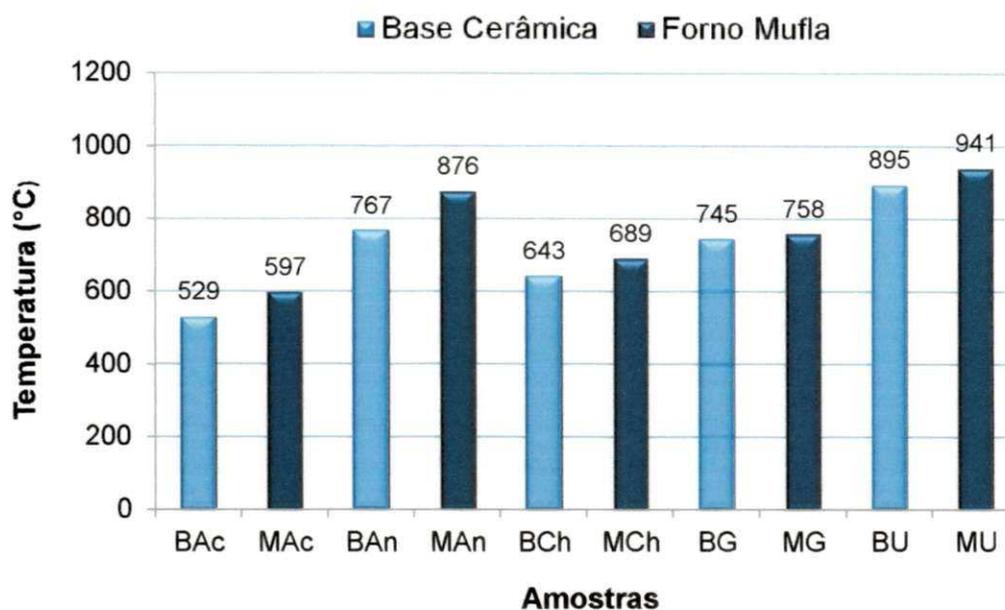
As sínteses utilizando glicina realizadas no forno mufla, assim como ocorrido na base cerâmica, também se mostraram inconstantes quanto ao seu caráter redutor, não contribuindo, portanto, para o surgimento da chama de combustão em algumas reações. Na Figura 17d encontra-se a representação da síntese utilizando glicina que apresentou chama de combustão, onde observa-se a presença de maiores oscilações durante todo o intervalo de tempo da reação que precedeu a ignição, atingindo a temperatura máxima de 758°C. A temperatura da reação na síntese utilizando ureia (Figura 17e) também apresentou pequenas oscilações no intervalo de tempo da reação que precedeu a ignição, atingindo subitamente a temperatura máxima de 941°C. Os tempos de duração das reações de sínteses das amostras MG e MU foram de 3 e 4.3 minutos, respectivamente.

De acordo com a Figura 18, onde se encontra uma representação gráfica das temperaturas máximas alcançadas durante as sínteses de combustão das amostras de $ZnAl_2O_4$ conduzidas na base cerâmica e no forno mufla utilizando os diferentes combustíveis, pode-se afirmar que as sínteses conduzidas no forno mufla apresentaram temperaturas máximas de combustão maiores que as sínteses conduzidas na base cerâmica. Este comportamento provavelmente está associado com a maior uniformidade de aquecimento apresentado no forno mufla quando comparado com a base cerâmica.

No forno mufla a transferência de calor se dá de forma predominante pelos mecanismos de condução e radiação, muito embora também exista atuação do mecanismo de convecção. A transferência de calor por condução, por exemplo, é feita por meio do contato mufla/cadinho, enquanto que o calor de convecção se dá pelo movimento do fluido envolvendo transporte de matéria na solução, e o calor radiante que é fornecido pelas paredes do forno. Na base cerâmica, entretanto, a

forma predominante de transporte de calor é realizada por meio do mecanismo de condução no contato base cerâmica/cadinho, havendo também a contribuição das correntes de convecção, enquanto que a atuação do calor radiante é considerada praticamente desprezível.

Figura 18 – Representação gráfica da temperatura máxima alcançada durante as sínteses das amostras de $ZnAl_2O_4$.



Fonte: Autoria própria.

Observa-se também, na Figura 18, que as maiores temperaturas foram alcançadas pelas sínteses utilizando ureia e anilina, respectivamente, tenham sido estas conduzidas na base cerâmica ou no forno mufla.

Na Tabela 7 estão descritos os valores de tempo de chama de combustão referentes às amostras de $ZnAl_2O_4$ sintetizadas na base cerâmica e no forno mufla utilizando os diferentes combustíveis em estudo. O termo *tempo de chama* representa o intervalo de tempo que vai desde o momento em que ocorre a ignição até o momento em que há total extinção da chama.

Tabela 7 – Tempo de chama das amostras de $ZnAl_2O_4$ obtidas na base cerâmica e no forno mufla.

Amostra	Tempo de Chama (s)	Amostra	Tempo de Chama (s)
BAc	n.d.*	MAc	n.d.*
BAn**	14	MAn	11
BCh	10	MCh	6
BG**	14	MG**	14
BU	27	MU	21

* n.d. – não determinado, pois não apresentaram chama de combustão.

** Algumas reações não apresentaram chama.

Como dito anteriormente, as sínteses utilizando ácido cítrico como combustível (BAc e MAc) foram caracterizadas pela ausência de chama de combustão, tendo suas reações conduzidas apenas pelo calor fornecido pela fonte de aquecimento externo, que promoveram uma combustão incompleta iniciada pelo aparecimento de brasas incandescentes.

De modo geral, observa-se na Tabela 7 que as sínteses conduzidas no forno mufla apresentaram menor tempo de chama quando comparadas com as sínteses conduzidas na base cerâmica. Isto provavelmente tem relação com a maior uniformidade na distribuição do calor fornecido pela mufla em relação à base cerâmica.

Avaliando o tipo de combustível utilizado na síntese para cada fonte de aquecimento separadamente, observa-se que quanto maior a temperatura de combustão, maior o tempo de chama apresentado pela síntese, como por exemplo, na síntese utilizando ureia que apresentou a maior temperatura de combustão (ver Figura 18), apresentou também o maior tempo de chama. No entanto, comparando-se o tipo de fonte de aquecimento (base cerâmica/mufla) para cada combustível separadamente, um comportamento inverso entre temperatura e tempo de chama de combustão foi observado (ver Figura 18). Isto é, à medida que aumenta a temperatura de combustão, mais rapidamente os nitratos oxidam o combustível presente na reação, fazendo com que as chamas tenham tempo de duração mais curto.

Uma vez que as temperaturas máximas alcançadas pelas sínteses utilizando glicina como combustível (BG e MG) apresentaram valores muito próximos (Figura 18), o tempo de chama de combustão alcançado por ambos os procedimentos foi de 14 segundos.

Singh et al. (2008) também chegaram a sintetizar amostras de $ZnAl_2O_4$ via reação de combustão, utilizando um forno mufla pré-aquecido a $500^\circ C$ como fonte de aquecimento, e os precursores nitrato de zinco, nitrato de alumínio e a ureia como combustível. Os autores relataram que mesmo havendo uma grande liberação de gases durante a síntese, a temperatura máxima de combustão atingida foi de aproximadamente $1500^\circ C$. Valor este bem superior ao valor de temperatura observado no presente estudo (Figura 18). Os autores também observaram valores maiores para o tempo de chama e tempo total da reação, cujos valores foram de aproximadamente 1 minuto e 5 minutos, respectivamente.

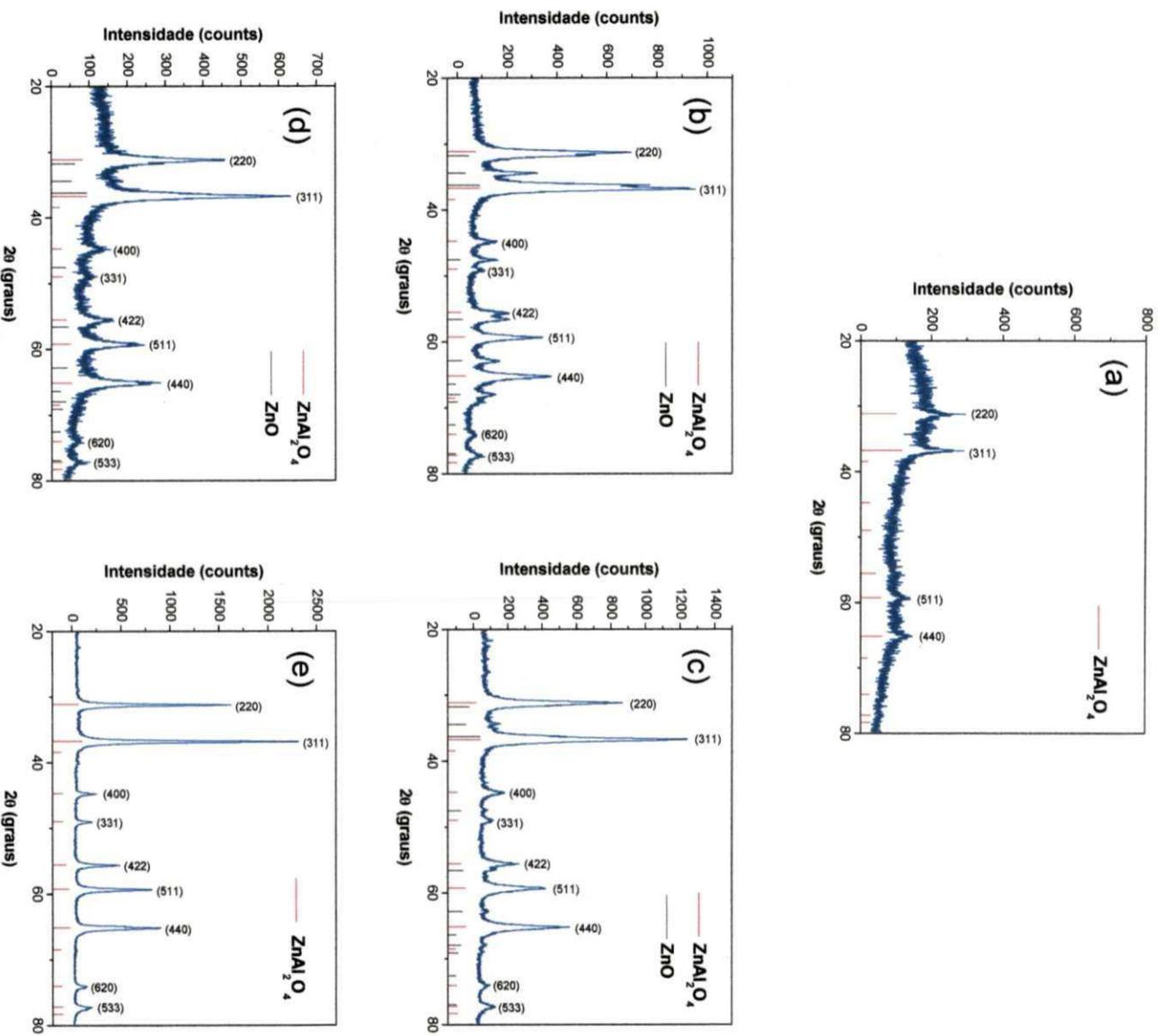
4.2 Difração de raios X

Na Figura 19 podem ser observados os difratogramas de raios X das amostras de $ZnAl_2O_4$ obtidas na base cerâmica com os diferentes combustíveis. Para cada figura foram representados por meio de barras os difratogramas padrão das fases encontradas.

De acordo com os difratogramas de raios X das amostras sintetizadas com anilina (Figura 19b), carbohidrazina (Figura 19c) e glicina (Figura 19d), observa-se que além da presença da fase majoritária cúbica do espinélio $ZnAl_2O_4$ (ficha padrão JCPDS 05-0669), representada pelos planos cristalinos (220), (311), (400), (331), (422), (511), (440), (620) e (533), houve também a presença de ZnO como fase segregada (ficha padrão JCPDS 36-1451).

O difratograma de raios X da amostra sintetizada com ácido cítrico (Figura 19a), por sua vez, apresenta apenas uma leve formação dos quatros primeiros picos principais do espinélio $ZnAl_2O_4$ como indício de uma combustão incompleta da reação, indicando uma grande fração de material não cristalizado. Em outras palavras, pode-se dizer que a temperatura de combustão alcançada na síntese utilizando ácido cítrico não foi suficiente para geração da energia necessária para promoção do crescimento dos cristais.

Figura 19 – Difratogramas de raios X das amostras de $ZnAl_2O_4$ obtidas na base cerâmica utilizando os combustíveis: (a) ácido cítrico (BAC); (b) anilina (BAN); (c) carboidrazina (BCh); (d) glicina (BG); e, (e) ureia (BU).

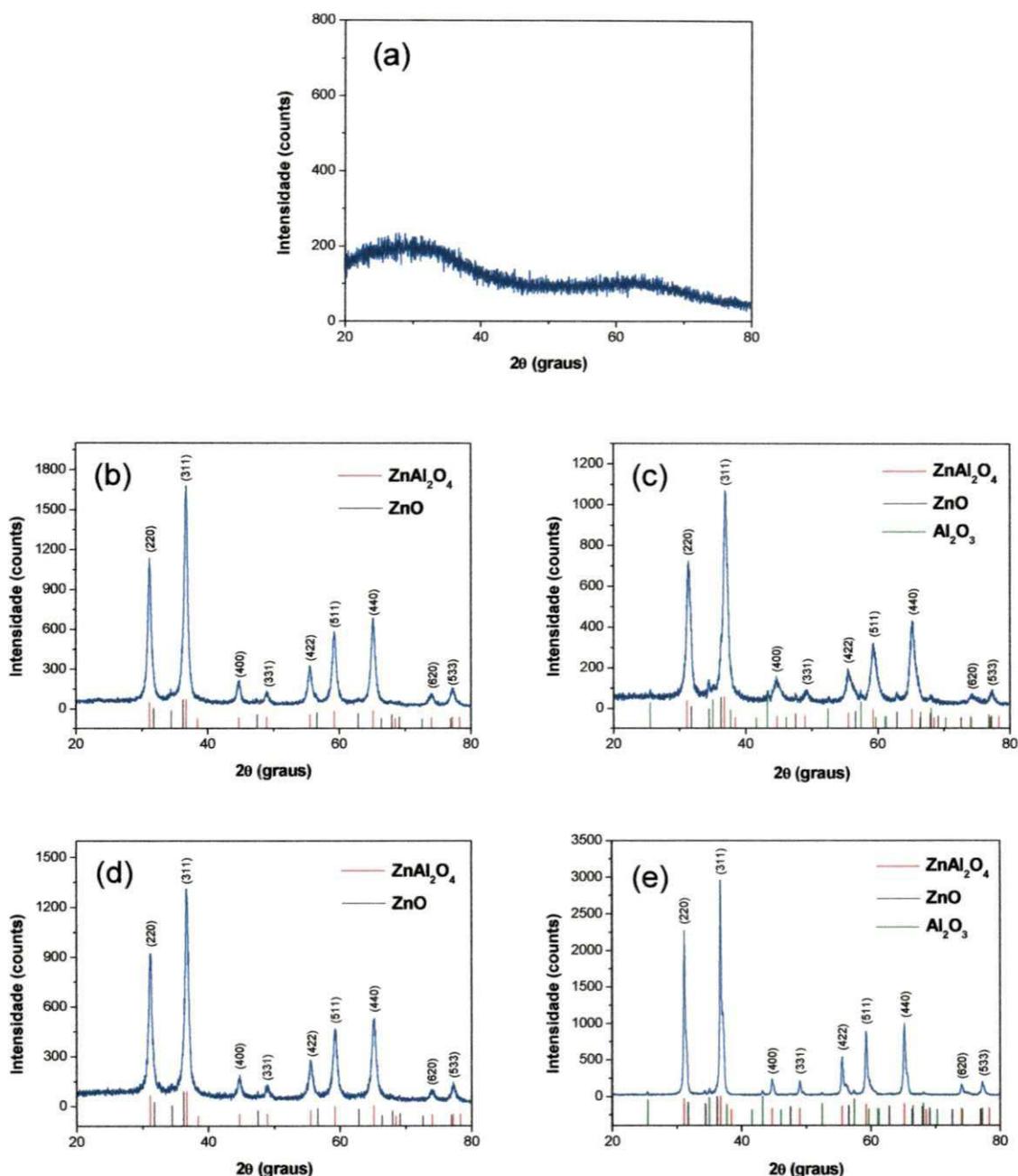


Fonte: Autoria própria.

A amostra sintetizada com ureia (Figura 19e) foi a única que apresentou a formação monofásica do espinélio cúbico $ZnAl_2O_4$ na sua forma cristalina. Isto, provavelmente, se deve ao fato da temperatura de combustão ter gerado energia suficiente para a realização de uma combustão completa.

Na Figura 20 encontram-se os difratogramas de raios X das amostras de ZnAl_2O_4 obtidas no forno mufla utilizando os diferentes combustíveis.

Figura 20 – Difratogramas de raios X das amostras de ZnAl_2O_4 obtidas no forno mufla utilizando os combustíveis: (a) ácido cítrico (MAc); (b) anilina (MAn); (c) carbohidrazina (MCh); (d) glicina (MG); e, (e) ureia (MU).



Fonte: Autoria própria.

De acordo com o difratograma de raios X da amostra sintetizada com ácido cítrico no forno mufla (Figura 20a) observa-se um material de característica amorfa, sem a formação dos picos principais do aluminato de zinco, como visto para a

amostra sintetizada na base cerâmica (Figura 19a). Isto, provavelmente, está associado à baixa temperatura de combustão alcançada durante a síntese, que não forneceu energia suficiente para crescimento dos cristais, mesmo considerando que a transferência de calor no forno mufla se dá de forma mais uniforme que na base cerâmica.

Por outro lado, as demais amostras sintetizadas no forno mufla mostraram por meio de seus difratogramas a eficiência do método de síntese em fornecer energia suficiente para a formação da estrutura cristalina cúbica do espinélio ZnAl_2O_4 (ficha padrão JCPDS 05-0669) como fase majoritária, evidenciada pela presença dos planos cristalinos (220), (311), (400), (331), (422), (511), (440), (620) e (533).

As amostras sintetizadas com anilina (Figura 20b) e glicina (Figura 20d) além de apresentarem a formação da fase majoritária do ZnAl_2O_4 , também apresentaram traços da fase segregada ZnO (ficha JCPDS 36-1451). As amostras sintetizadas com carbohidrazina (Figura 20c) e ureia (Figura 20e) apresentaram além da fase segregada ZnO , traços da fase Al_2O_3 (ficha JCPDS 10-0173).

Enfim, confirmamos que o simples fato de mudar o tipo de combustível ou a fonte de aquecimento utilizada na síntese de combustão do espinélio ZnAl_2O_4 , pode levar a mudanças significativas na estrutura do material sintetizado, seja ele obtido na forma monofásica ou associado com fases segregadas, que também vem a ser de interesse em determinadas situações.

Singh et al. (2008), também usando o método de reação de combustão, conseguiram sintetizar pós monofásicos do espinélio ZnAl_2O_4 usando como precursores os nitratos de zinco e de alumínio, e a ureia como combustível na quantidade estequiométrica. A única diferença é que os autores conseguiram obter o aluminato de zinco monofásico no forno mufla, enquanto neste trabalho, só foi obtido na base cerâmica (Figura 19e). A síntese reportada pelos autores, mesmo utilizando os reagentes na quantidade estequiométrica, chegou a alcançar uma temperatura de combustão de 1500°C , bem superior a alcançada no presente trabalho, que foi de 941°C para a amostra sintetizada com ureia na mufla (MU).

Quintana-Solórzano et al. (2008) ao tentarem sintetizar o ZnAl_2O_4 pelo método sol-gel, utilizando os precursores tri(sec-butóxido) de alumínio (TBA), nitrato de zinco, ácido nítrico e etanol (EtOH), observaram por DRX que só após submissão das amostras a um tratamento térmico de $700^\circ\text{C}/4\text{h}$ é que se conseguia a formação da fase cristalina de ZnAl_2O_4 , em conjunto com a fase segregada de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Wei e Chen (2006), também tentaram sintetizar amostras de ZnAl_2O_4 pela rota sol-gel, utilizando os precursores nitrato de zinco, nitrato de alumínio, glicol, etanol e ácido oxálico, e avaliar o efeito da calcinação sobre a obtenção do produto final. Ao submeterem o gel resultante do processo de síntese às temperaturas de calcinação de 500, 600 e 700°C por 5h, os autores observaram por padrões de DRX que apenas a amostra calcinada a 700°C apresentou a formação monofásica do espinélio cúbico ZnAl_2O_4 , enquanto que as amostras calcinadas a 500 e 600°C apresentaram, assim como a maioria das amostras deste trabalho (Figuras 19 e 20), a mistura das fases ZnAl_2O_4 e ZnO .

Na Tabela 8 estão descritos os valores de tamanho de cristalito referentes ao pico de maior intensidade (311) da fase cristalina de ZnAl_2O_4 calculados a partir da equação de Scherrer (equação 18). De modo geral observa-se que as amostras sintetizadas no forno mufla apresentaram tamanhos de cristalito maiores que os das amostras sintetizadas na base cerâmica. Isso pode ser explicado pelo fato de que as sínteses conduzidas no forno mufla apresentaram maiores temperaturas de combustão quando comparadas com as sínteses conduzidas na base cerâmica (ver Figura 18), e que provavelmente forneceram uma maior quantidade de energia necessária ao crescimento dos cristais. Exceção dada à amostra MCh, que apresentou temperatura máxima de síntese superior a da amostra BCh. Todas as amostras apresentaram caráter nanométrico, com tamanho de cristalito variando de 7 a 35 nm, valores estes pertencentes às amostras BAn e MU, respectivamente.

Tabela 8 – Tamanho de cristalito (T_c) das amostras de ZnAl_2O_4 sintetizadas na base cerâmica e no forno mufla.

Amostra	T_c (nm)	Amostra	T_c (nm)
BAc	n.d.*	MAc	n.d.*
BAn	7	MAn	15
BCh	13	MCh	11
BG	11	MG	15
BU	27	MU	35

* n.d. – não determinado, pois apresentaram característica amorfa.

Singh et al. (2008), quando produziram o ZnAl_2O_4 via reação de combustão usando a ureia como combustível, observaram um sistema monofásico com tamanho de cristalito de 29,75 nm, ou seja, dentro da faixa obtida para as amostras sintetizada com ureia (BU e MU) no presente estudo. Wei e Chen (2006) quando sintetizaram ZnAl_2O_4 via sol-gel, também calcularam o tamanho médio de cristalito tomando como base o pico de reflexão mais intenso (311), e observaram um valor de 16,2 nm.

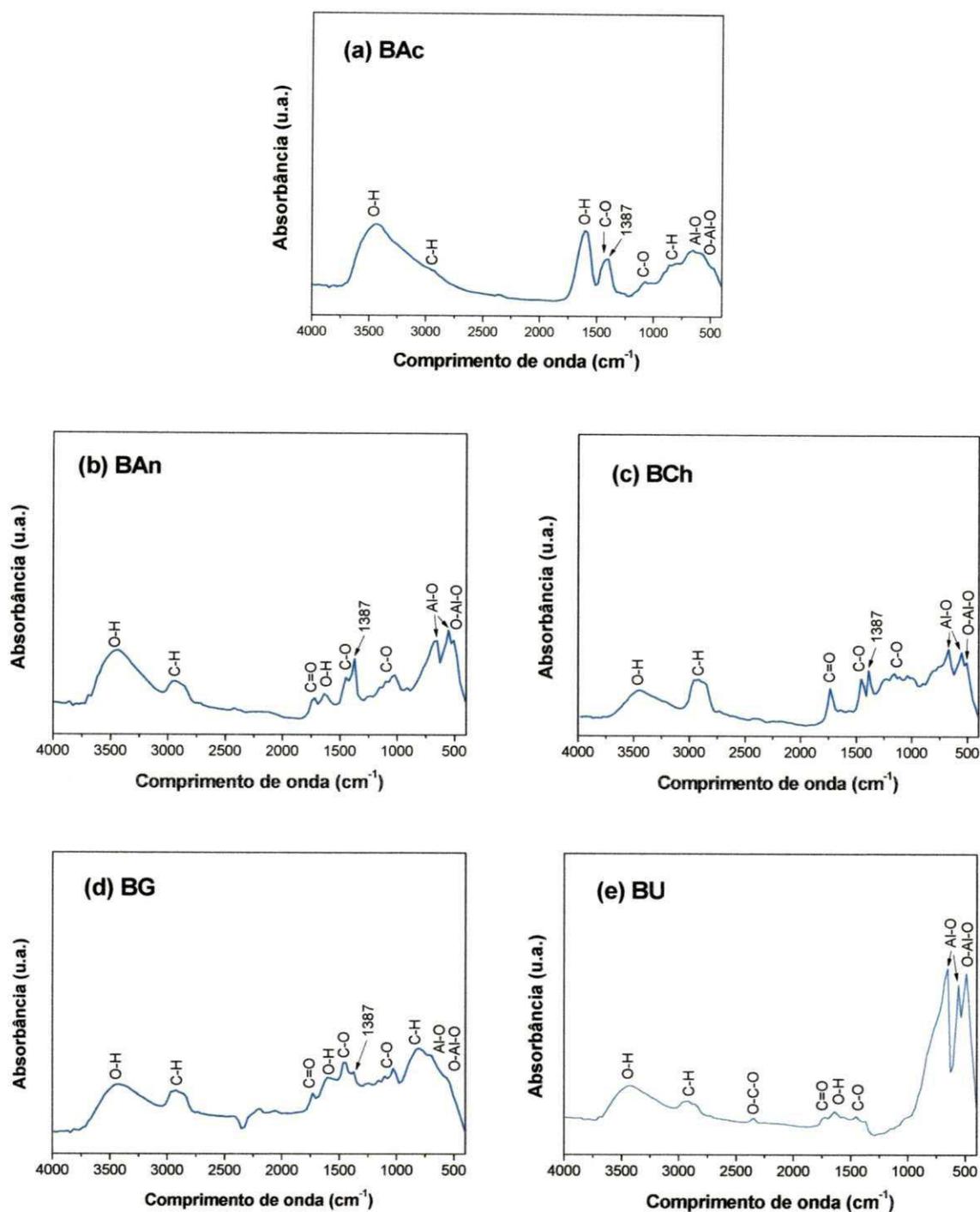
Wang et al. (2005) sintetizaram nanocristais de ZnAl_2O_4 dopado com Dy^{3+} por reação de combustão, variando o pré-aquecimento da mufla utilizada como fonte de aquecimento, e observaram por DRX a obtenção monofásica de nanocristais de $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Dy}^{3+}$, e a maior cristalinidade das amostras pré-aquecidas a 450°C , cujos tamanhos de cristalitos foram de 13 e 18 nm para as amostras obtidas a 350 e 450°C , respectivamente. Ou seja, os autores, assim como no presente estudo, verificaram a influência significativa da temperatura sobre o processo de crescimento dos cristais.

4.3 Espectrometria no infravermelho por transformada de Fourier

A partir das Figuras 21 e 22 podem ser observados os espectros vibracionais na região do infravermelho, na faixa de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$, referentes às amostras de ZnAl_2O_4 obtidas na base cerâmica e no forno mufla, respectivamente.

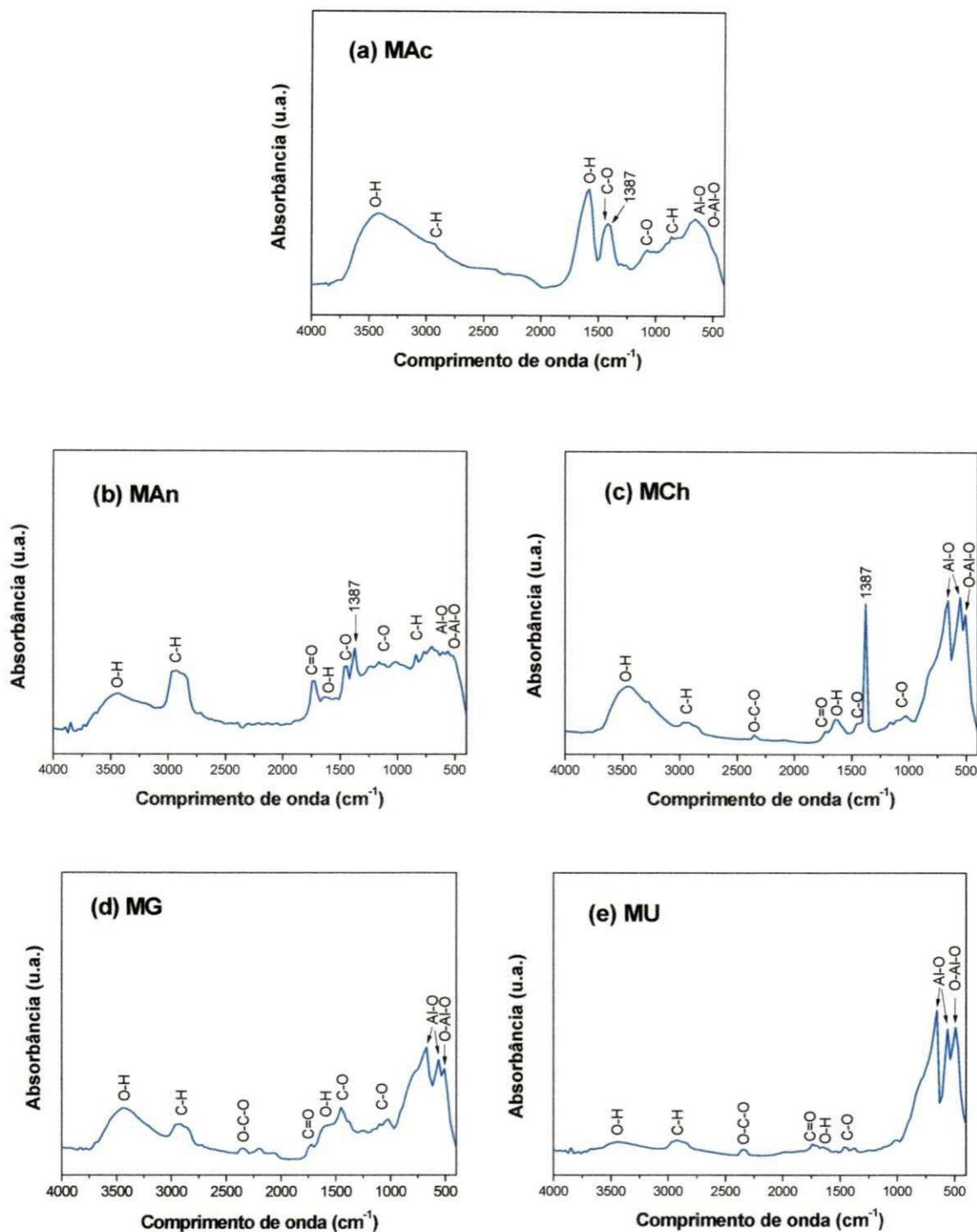
De acordo com as Figuras 21 e 22, pode-se dizer que mesmo variando a forma de aquecimento (base cerâmica ou forno mufla) para obtenção do espinélio ZnAl_2O_4 , todos apresentaram espectros de FTIR bem similares. As bandas de baixa energia localizadas no intervalo de $700 - 450 \text{ cm}^{-1}$ são bandas relacionadas às vibrações de estiramento do grupo Al-O (centralizados a aproximadamente 655 e 570 cm^{-1}) e às vibrações de flexão do grupo O-Al-O (a 500 cm^{-1}) coordenados de forma octaédrica (AlO_6). Algumas amostras como BU (Figura 21e), MCh (Figura 22c) e MU (Figura 22e) apresentaram estas bandas de modo mais intenso e definido que os demais amostras. De acordo com Preudhomme e Tarte (1971) citado por Staszak et al. (2010), estas bandas são características da estrutura do espinélio aluminato de zinco (ZnAl_2O_4).

Figura 21 – Espectros na região do infravermelho referente às amostras de $ZnAl_2O_4$ obtidas na base cerâmica utilizando os combustíveis: (a) ácido cítrico; (b) anilina; (c) carbohidrazina; (d) glicina; e, (e) ureia.



Fonte: Autoria própria.

Figura 22 – Espectros na região do infravermelho referente às amostras de $ZnAl_2O_4$ obtidas no forno mufla utilizando os combustíveis: (a) ácido cítrico; (b) anilina; (c) carbohidrazina; (d) glicina; e, (e) ureia.



Fonte: Autoria própria.

A banda larga em torno de 3440 cm^{-1} corresponde aos modos de vibrações de grupos hidroxilas ligados quimicamente, resultante da água fisicamente

adsorvida; e uma típica banda de absorção a 1628 cm^{-1} atribuída à vibração de deformação das moléculas de água (δ_{OH}) (ZAWADZKI et al., 2009; STASZAK et al., 2010; e, SINGH et al., 2008). Estas estão potencialmente presentes como resultado da característica higroscópica do KBr utilizado durante a preparação das amostras para a análise de infravermelho (ZAWADZKI et al., 2009).

Os espectros de FTIR também mostram bandas na faixa de 957 a 1290 cm^{-1} e de 1350 a 1550 cm^{-1} que se devem aos modos de vibrações dos grupos residuais de compostos orgânicos, que podem ser atribuídos a carbonatos (CO_3^{2-}) ou carboxilatos ($-\text{COO}^-$) (ZAWADZKI et al., 2009). A banda localizada a 1387 cm^{-1} indica a presença de nitratos. Barroso et al. (2006) reportaram a presença de nitratos nos pós de ZnAl_2O_4 produzidos pelo processo citrato-gel, e que logo após um tratamento térmico a 700°C , estes foram eliminados completamente.

A pequena banda localizada a 2350 cm^{-1} é atribuída à vibração de estiramento do grupo O-C-O (WEI e CHEN, 2006). As bandas em torno de 2925 cm^{-1} e na faixa de 670 a 900 cm^{-1} estão relacionadas às vibrações de estiramento do grupo C-H, enquanto que a banda por volta de 1735 cm^{-1} corresponde a vibrações do grupo C=O, que possivelmente estão relacionadas à quantidade de matéria orgânica resultante de uma síntese de combustão incompleta (ZAWADZKI et al., 2009; KHALEDI et al., 2012). A contribuição do grupo $-\text{NH}_2$ (presente em quase todos os combustíveis adotados no presente estudo) referente a uma banda próxima a 3180 cm^{-1} , pode estar sobreposta pela banda de vibração de estiramento do grupo O-H (PHAN e JONES, 2006).

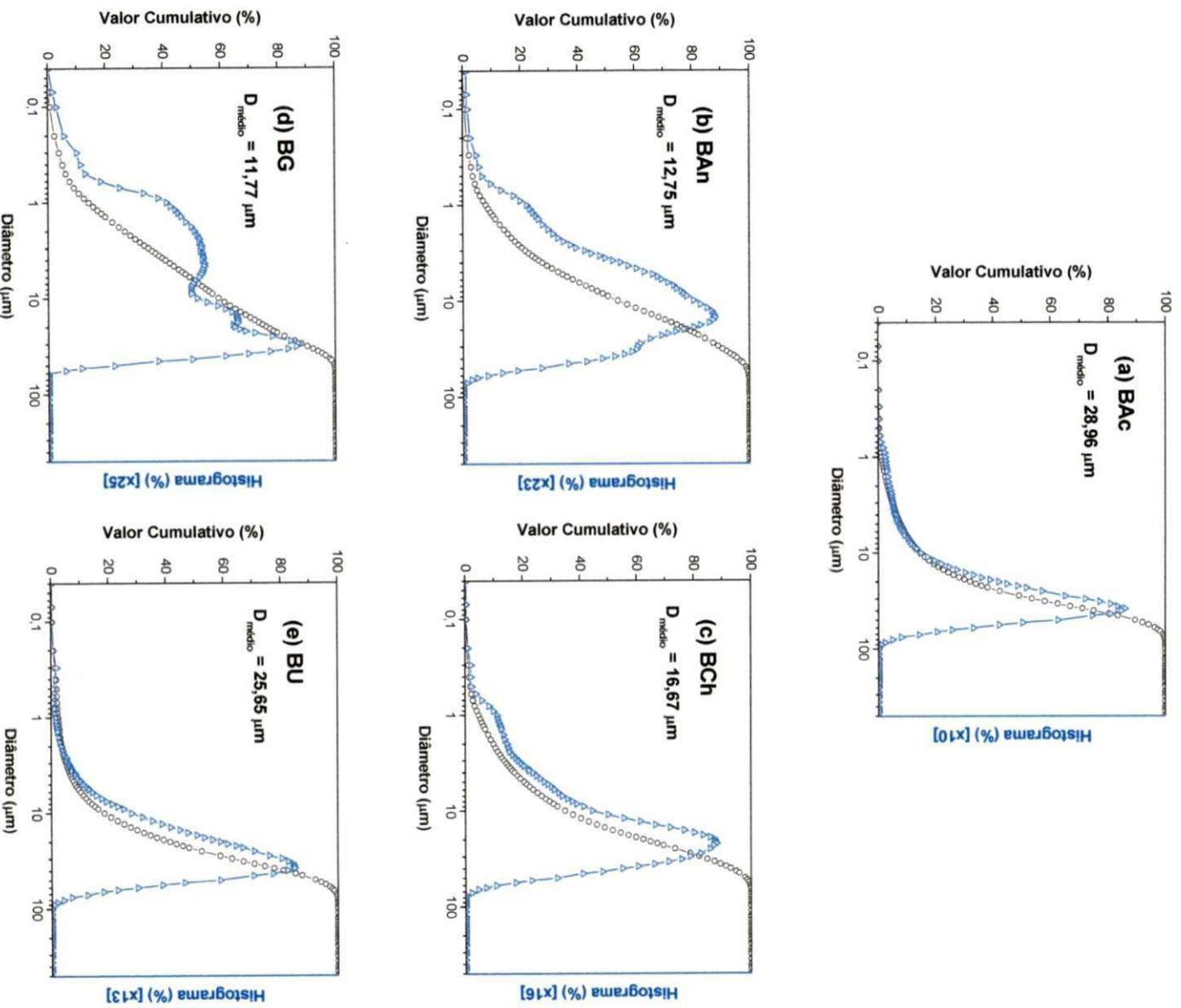
As amostras sintetizados com ureia (BU e MU) quase não apresentaram bandas no intervalo de comprimento de onda de 1400 a 950 cm^{-1} , demonstrando, portanto, uma maior eficácia desse combustível durante as reações de síntese, uma vez que estas bandas representariam a presença de compostos orgânicos remanescentes.

4.4 Distribuição granulométrica

Na Figura 23 encontram-se as curvas referentes ao diâmetro esférico equivalente de aglomerados em função da massa cumulativa para as amostras de ZnAl_2O_4 obtidas na base cerâmica utilizando os diferentes combustíveis. De acordo

com as curvas observou-se que as amostras sintetizadas com os combustíveis ácido cítrico (BAC), carbohidrazina (BCh) e ureia (BU) apresentaram uma distribuição de aglomerados mais estreita quando comparadas com as amostras sintetizadas com anilina (BA_n) e glicina (BG).

Figura 23 – Distribuição granulométrica das amostras de ZnAl₂O₄ obtidas na base cerâmica utilizando os combustíveis: (a) ácido cítrico; (b) anilina; (c) carbohidrazina; (d) glicina; e, (e) ureia.



Fonte: Autoria própria.

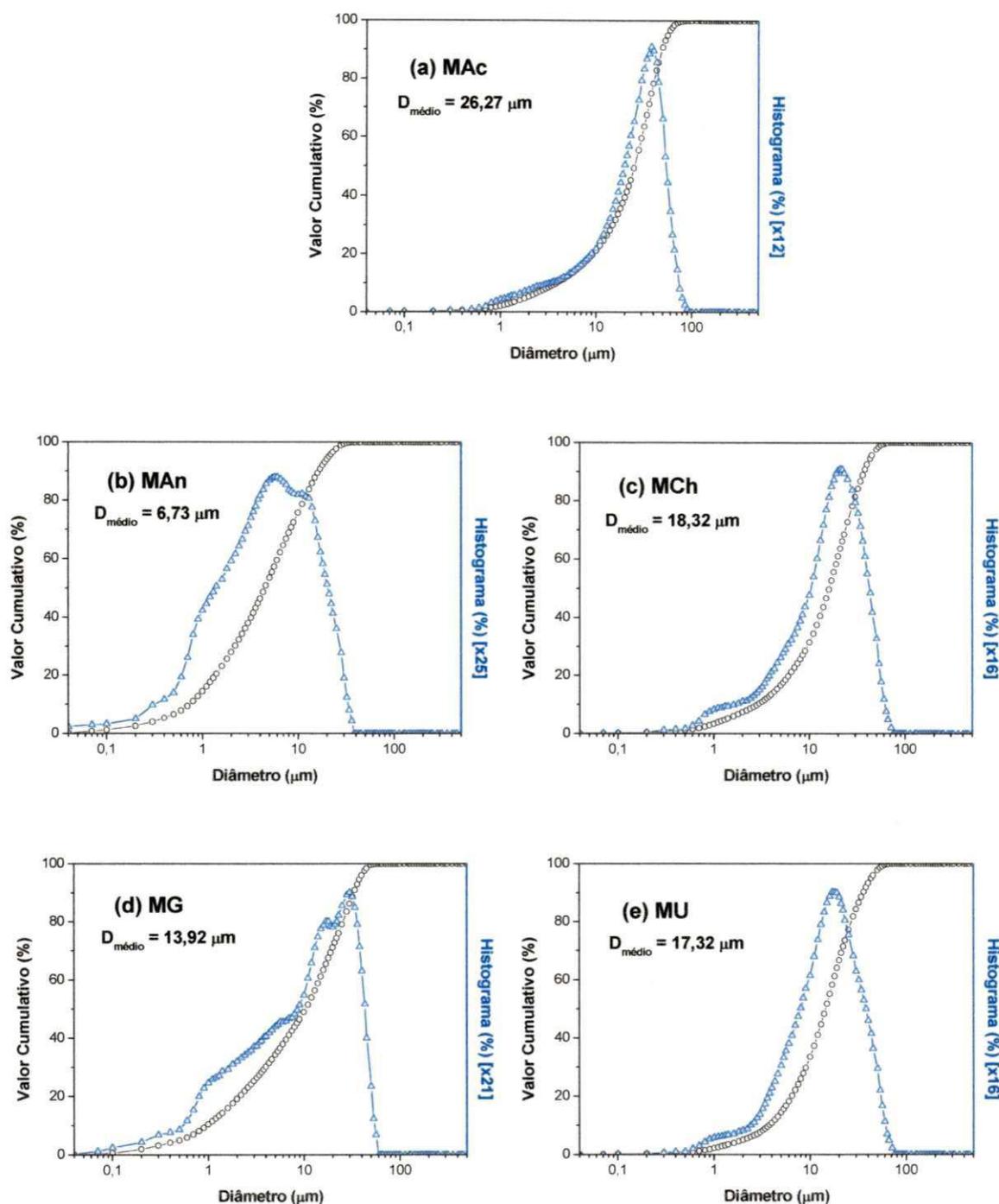
A amostra BAn, por sua vez, apresentou uma curva de distribuição com tendência polimodal (Figura 23b), cujas modas principais em termos de volume se encontram centralizadas a aproximadamente 15, 31 e 1 μm , respectivamente, demonstrando se tratar de um material de característica heterogênea. O mesmo foi observado para a amostra BG (Figura 23d), cujas principais modas de tendência central se encontram localizadas em valores próximos de 30, 17 e 3 μm , respectivamente, também caracterizando um material heterogêneo. A curva de distribuição da amostra BCh apresentou uma tendência bimodal com a presença de uma pequena moda centralizada em aproximadamente 1 μm , além da moda principal com tendência central em torno de 22 μm .

De acordo com os valores de diâmetro médio de aglomerados referentes às amostras sintetizadas na base cerâmica, pode-se dizer as amostras BAc e BU apresentam uma estrutura constituída de aglomerados maiores, com diâmetros médios de 28,96 e 25,65 μm , respectivamente, enquanto as amostras BG, BAn e BCh apresentaram diâmetro médio de aglomerado de 11,65, 12,75 e 16,67 μm , respectivamente.

Na Figura 24 encontram-se as curvas dos valores de diâmetro esférico equivalente de aglomerados em função da massa cumulativa referentes às amostras de ZnAl_2O_4 obtidas no forno mufla utilizando os diferentes combustíveis. De modo geral, observou-se que mesmo variando a forma de aquecimento utilizado na síntese destas amostras, estas apresentaram curvas de distribuição granulométrica semelhantes as das amostras sintetizadas na base cerâmica para os respectivos combustíveis (Figura 23), revelando, assim, a forte característica do combustível utilizado. Ou seja, as amostras sintetizadas com ácido cítrico (MAc), carbohidrazina (MCh) e ureia (MU) mantiveram curvas mais estreitas de distribuição granulométrica, caracterizando um material mais homogêneo, enquanto as amostras sintetizadas com anilina (MAn) e glicina (MG) apresentaram curvas de distribuição mais larga, com tendência polimodal e de característica predominantemente heterogênea.

A amostra MAn (Figura 24a) tem suas principais modas de distribuição granulométrica em termos de volume com tendência central em torno de 6, 12 e 1 μm , respectivamente, enquanto a amostra MG (Figura 24d) tem suas principais modas de tendência central em torno de 1, 6, 17 e 30 μm , sendo estas duas últimas de maior relevância em termos de volume.

Figura 24 – Distribuição granulométrica das amostras de $ZnAl_2O_4$ obtidas no forno mufla utilizando os combustíveis: (a) ácido cítrico; (b) anilina; (c) carbohidrazina; (d) glicina; e, (e) ureia.



Fonte: Autoria própria.

O maior valor de diâmetro médio de aglomerados também pertenceu à amostra sintetizada com ácido cítrico (MAc), cujo valor foi de $26,27 \mu\text{m}$, enquanto o menor valor, de $6,73 \mu\text{m}$, pertenceu à amostra sintetizada com anilina (MAn). As demais amostras sintetizadas com os combustíveis glicina (MG), ureia (MU) e

carbohidrazina (MCh) apresentaram os valores de diâmetro médio de aglomerados de 13,92, 17,32 e 18,32, respectivamente. As amostras MCh e MU apresentaram uma pequena moda com tendência central em torno de 1 μm .

Pode-se dizer que as amostras sintetizadas com ácido cítrico (BAC e MAC) tiveram suas estruturas formadas por aglomerados grandes de partículas, provavelmente, em função da grande quantidade de matéria orgânica presente nestas amostras, uma vez que suas reações de sínteses foram caracterizadas pela ausência de chama de combustão. Dentre todas as amostras, a única que permitiu a obtenção da fase ZnAl_2O_4 com uma estrutura mais homogênea em termo de aglomerados foi a amostra sintetizada com ureia na base cerâmica (ver Figuras 19 e 23).

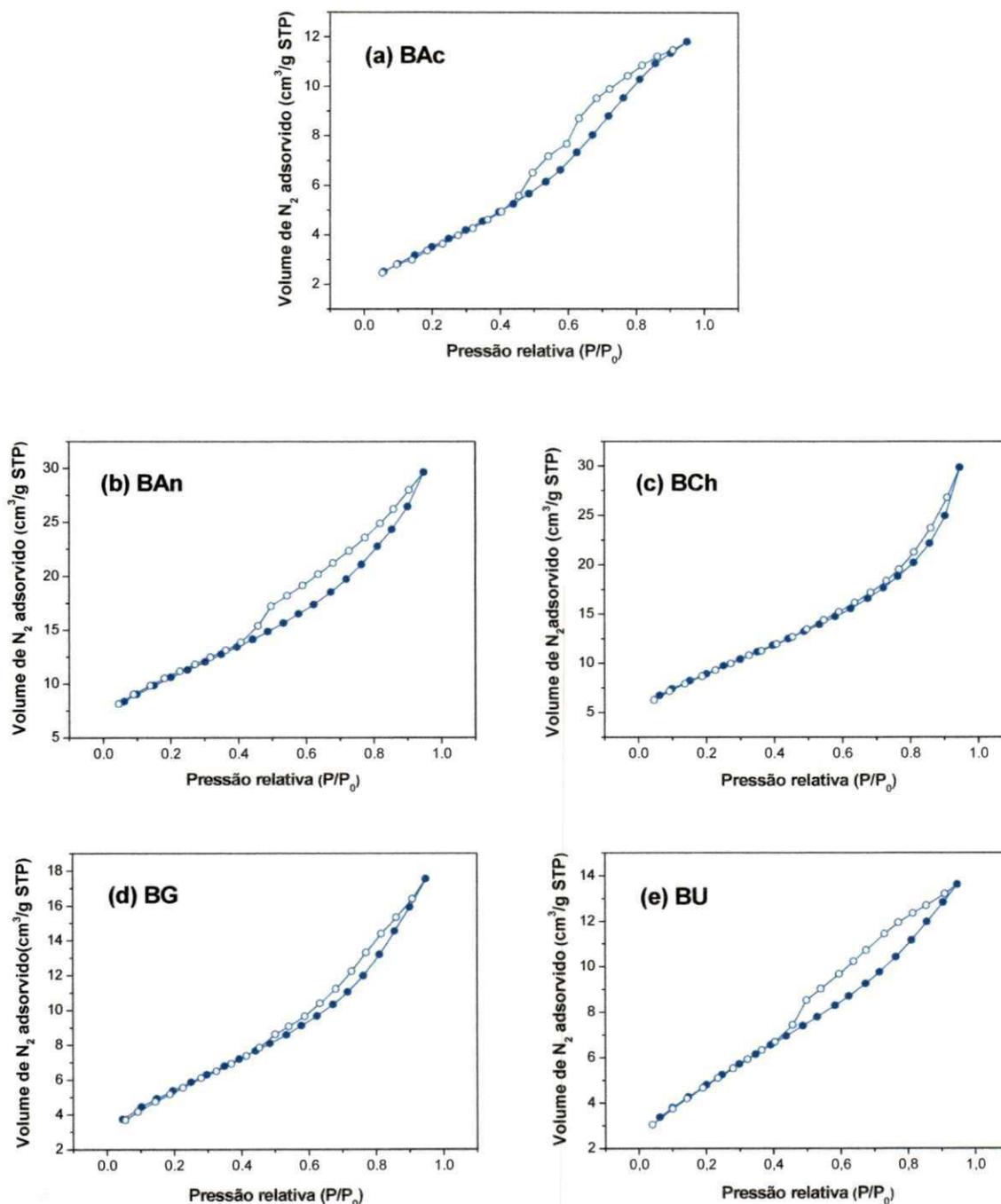
Coutinho et al. (2010) ao sintetizar o ZnAl_2O_4 por reação de combustão utilizando um forno micro-ondas como fonte de aquecimento e o combustível glicina, observou por meio da análise granulométrica uma curva de distribuição de aglomerados larga, com tendência trimodal, e com diâmetro mediano (D_{50}) de 5,8 μm , o que demonstra um comportamento bem semelhante ao observado para a amostra BG neste trabalho (Figura 23d).

Melo et al. (2007) sintetizaram o ZnAl_2O_4 dopado com os íons terra raras $\text{Yb}^{+3}:\text{Er}^{+3}$ na proporção 2:1 pela reação de combustão utilizando uma placa aquecedora como fonte de aquecimento e o combustível ureia como agente redutor. Os autores observaram por meio da análise granulométrica uma distribuição de tamanho de aglomerados relativamente estreita e com diâmetro mediano (D_{50}) igual a 15 μm , valor este bem próximo aos obtidos no presente estudo.

4.5 Análise textural

Na Figura 25 estão representados pelas isotermas de adsorção/dessorção de N_2 os resultados da caracterização textural das amostras de ZnAl_2O_4 obtidas na base cerâmica utilizando os cinco diferentes combustíveis.

Figura 25 – Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio das amostras de ZnAl_2O_4 obtidas na base cerâmica utilizando os combustíveis: (a) ácido cítrico (BAC); (b) anilina (BAn); (c) carbohidrazina (BCh); (d) glicina (BG); e, (e) ureia (BU).



Fonte: Autoria própria.

De acordo com a classificação da IUPAC (IUPAC, 1976), as amostras BAC, BAn, BG e BU apresentaram perfis de isoterma do tipo IV, sugerindo uma característica mesoporosa do material (poros com raio variando entre 10 e 250 Å), como pode ser confirmado pelos resultados apresentados na Tabela 9 a seguir. A

amostra BCh, por sua vez, apresentou um perfil de isoterma variando entre os tipos II e IV, visto que sua histerese se apresentou de forma bastante discreta, mas correspondendo à adsorção em camadas múltiplas sobrepostas, que é típica de materiais heterogêneos que apresentam características tanto não-porosa ou macroporosa (poros com raios maiores que 250 Å) quanto mesoporosa.

Percebe-se, também, que todas isotermas da Figura 25 apresentaram uma leve inflexão a uma pressão relativa (P/P_0) de aproximadamente 0,2, o que indica a presença de microporos (poros com raio menor que 10 Å) no material e o término da primeira monocamada adsorvida.

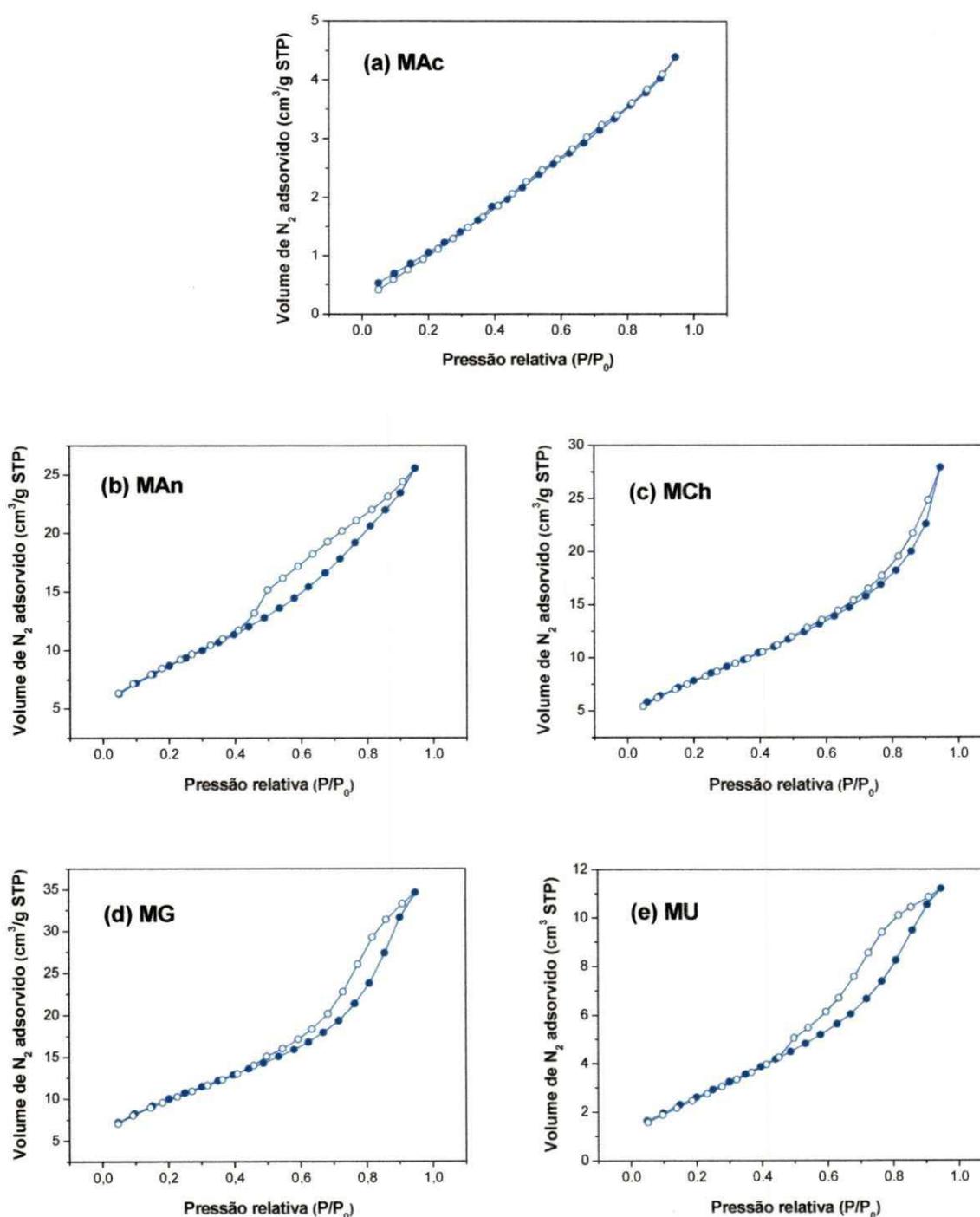
A histerese nada mais é que a não-simultaneidade ou atraso do fenômeno de dessorção em relação à adsorção física, que sempre estará associada à condensação capilar em estruturas mesoporosas. Sendo assim, ainda de acordo com a classificação da IUPAC (IUPAC, 1976), observa-se que as amostras BAn, BCh e BG apresentaram *loop* de histerese do tipo H3, indicando poros em forma de fenda originários de agregados de partículas em forma de placas, e as amostras BAe e BU, *loop* de histerese do tipo H3 mesclado com H2, indicando a presença tanto de poros em forma de fenda originários de agregados de partículas, quanto poros cilíndricos abertos e fechados com estrangulações, típicos de uma morfologia irregular do tipo "garrafa" (GREGG e SING, 1982).

Na Figura 26 estão representados pelas isotermas de adsorção/dessorção de N_2 os resultados da caracterização textural das amostras de $ZnAl_2O_4$ obtidas no forno mufla utilizando os diferentes combustíveis.

De acordo com os perfis das isotermas apresentados na Figura 26, observou-se que apesar de mudar a forma de aquecimento para obtenção do $ZnAl_2O_4$ (base cerâmica para forno mufla), o mesmo comportamento foi observado nas curvas de adsorção/dessorção de N_2 dessas amostras referentes a cada tipo de combustível utilizado, exceção dada à amostra MAc, que apresentou um perfil de isoterma na forma linear e sem *loop* de histerese, indicando uma grande proporcionalidade entre a quantidade de gás adsorvido e a pressão relativa submetida, além de uma maior simultaneidade entre os fenômenos de adsorção e dessorção do gás N_2 na superfície, que provavelmente tem relação com a baixa porosidade da amostra, uma vez que um pequeno volume de nitrogênio foi adsorvido (Figura 26a). Comparando as isotermas das amostras BAe e MAc (Figuras 25a e 26a), observa-se a presença

da histerese na isoterma da amostra BAc, que pode estar associado com a presença de agregados mais porosos na amostra, evidenciando sua maior heterogeneidade.

Figura 26 – Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio das amostras de $ZnAl_2O_4$ obtidas no forno mufla utilizando os combustíveis: (a) ácido cítrico (MAc); (b) anilina (MAn); (c) carbohidrazida (MCh); (d) glicina (MG); e, (e) ureia (MU).



Fonte: Autoria própria.

Também foi observado a presença de uma pequena inflexão nas isotermas das amostras MAn, MCh, MG e MU a uma pressão relativa (P/P_0) de aproximadamente 0,2, indicando a presença de microporos na estrutura morfológica destes materiais. Logo, as amostras MAn, MG e MU tiveram seus perfis de isoterma classificados do tipo IV, sugerindo se tratar de materiais com característica basicamente mesoporosa, e a amostra MCh, classificada como perfil de isoterma variando entre os tipos II e IV, uma vez que sua histerese se apresentou de forma bem discreta, indicando a adsorção de múltiplas camadas sobrepostas, típica de materiais com características tanto não-porosa ou macroporosa, quanto mesoporosa.

De acordo com o perfil das histereses, as amostras MAn e MCh apresentaram *loop* de histerese do tipo H3, que normalmente está associado a agregados não-rígidos de partículas em forma de placa, originando poros em fenda. E as amostras MG e MU, com *loop* de histerese do tipo H3 mesclado com H2, indicando além da presença de poros em forma de fenda, poros com obstruções em forma de "garrafa".

Na Tabela 9 se encontram os dados relativos à análise textural realizada com base nas teorias BET e BJH das amostras de $ZnAl_2O_4$ obtidas na base cerâmica utilizando os diferentes combustíveis.

Tabela 9 – Área superficial (S_{BET}), raio de poro (R_p), volume de poro (V_p) e diâmetro de partícula (D_{BET}) referentes às amostras de $ZnAl_2O_4$ obtidas na base cerâmica.

Amostras	S_{BET} (m^2/g)	R_p (Å)	V_p (cm^3/g)	D_{BET} (nm)
BAc	10,4	19,11	0,013	125
BAn	29,7	19,16	0,030	44
BCh	26,7	19,04	0,031	49
BG	16,1	19,19	0,019	81
BU	14,9	19,22	0,014	87

De acordo com a Tabela 9, pode-se afirmar que todas as amostras obtidas na base cerâmica apresentaram baixa área superficial, com valores variando entre 10,4 e 29,7 m^2/g , valores estes pertencentes às amostras BAc e BAn, respectivamente. Observou-se, também, que apesar de variar o tipo de combustível empregado na síntese do $ZnAl_2O_4$, o raio do poro quase não sofre variação, apresentando valores

em torno de 19 Å, ou seja, todos dentro da faixa mesoporosa (poros com raios variando de 10 a 250 Å).

O volume de poro apresentado pelas amostras sintetizadas na base cerâmica mostrou uma pequena variação entre os valores de 0,013 a 0,031 cm³/g, com mínimo pertencente à amostra BAc e máximo à amostra BCh. Foi observado que quanto maior o volume de poros presente na amostra, maior o volume de nitrogênio adsorvido pela superfície da mesma, logo, a amostra BCh, que apresentou o maior volume de poro, apresentou o maior volume de nitrogênio adsorvido, cujo valor foi de 29,8 cm³/g (Figura 25c), e a amostra BAc, responsável pelo menor volume de poro, apresentou também o menor volume de nitrogênio adsorvido, cujo valor foi de 11,8 cm³/g (Figura 25a).

Uma relação importante mostra que a porosidade de um material tem associação direta com a quantidade de gases gerados durante sua síntese, e também, da forma como eles foram expelidos, ou seja, depende de forma direta da cinética de evolução dos gases durante sua fuga.

Outro fator observado foi que quanto maior o tamanho de partícula da amostra, menor sua área superficial. Sendo assim, o maior tamanho de partícula entre as amostras sintetizadas na base cerâmica pertenceu à amostra com menor área superficial (10,4 m²/g), amostra BAc, cujo valor foi de 125 nm, e o menor tamanho de partícula, à amostra com maior área superficial (29,7 m²/g), amostra BAn, cujo valor foi de 44 nm. A amostra sintetizada com ureia (BU) apresentou o segundo maior valor de tamanho de partícula, que foi de 87 nm, seguida das amostras BG e BCh, cujos valores foram de 81 e 49 nm, respectivamente.

Na Tabela 10 se encontram os dados relativos à análise textural realizada com base nas teorias BET e BJH das amostras de ZnAl₂O₄ obtidas no forno mufla utilizando os diferentes combustíveis. Observa-se que as amostras sintetizadas no forno mufla também apresentaram uma área superficial relativamente baixa, com valores variando de 3,9 a 28,7 m²/g, valores estes pertencentes às amostras MAc e MG, respectivamente. Com relação ao raio de poro, observou-se valores variando em torno de 19 Å, exceção dada a amostra MAc, cujo valor foi de 17,31 Å, justificando, portanto, o menor volume de N₂ adsorvido, que foi em torno de 4,5 cm³/g (Figura 26a). Entretanto, todas as amostras apresentaram valores de raio de poro que se enquadram na característica mesoporosa, ou seja, raios de poros dentro da faixa de 10 e 250 Å.

Tabela 10 – Área superficial (S_{BET}), raio de poro (R_p), volume de poro (V_p) e diâmetro de partícula (D_{BET}) referentes às amostras de ZnAl_2O_4 obtidas no forno mufla.

Amostras	S_{BET} (m^2/g)	R_p (Å)	V_p (cm^3/g)	D_{BET} (nm)
MAc	3,9	17,31	0,005	334
MAn	25,1	19,23	0,027	52
MCh	23,6	19,02	0,030	55
MG	28,7	19,20	0,038	45
MU	8,6	19,05	0,014	151

O volume de poro das amostras variou entre 0,005 e 0,038 cm^3/g , com mínimo pertencente à amostra MAc e máximo à amostra MG. Os maiores valores de tamanho de partícula também foram apresentados pelas amostras sintetizadas com ácido cítrico (MAc) e ureia (MU), cujos valores foram de 334 e 151 nm, respectivamente. O menor tamanho de partícula pertenceu à amostra sintetizada com glicina (MG), cujo valor foi de 45 nm, seguida pelas amostras MAn e MCh, cujos valores foram de 52 e 55 nm, respectivamente.

Zawadzki et al. (2009) quando sintetizaram o ZnAl_2O_4 pelo método solvotermal usando como precursores o acetato de zinco, o isopropóxido de alumínio e o 1,4-butanodiol, observaram por meio de análise textural uma isoterma de adsorção/dessorção de N_2 semelhante à apresentada neste estudo, ou seja, também do tipo IV, com um *loop* de histerese bem desenvolvido do tipo H2, localizado basicamente a pressões relativas altas, sugerindo um material com característica basicamente mesoporosa. Apesar desta semelhança, os autores também observaram uma área superficial, um volume de poro e um raio de poro de 133 m^2/g , 0,18 cm^3/g e 24 Å, respectivamente. Ou seja, valores de área superficial e de volume de poro bem superiores aos obtidos neste trabalho.

Singh et al. (2008) sintetizaram o espinélio ZnAl_2O_4 via reação de combustão, utilizando os precursores nitratos de zinco, nitrato de alumínio e ureia, e submeteram a uma análise textural, onde observaram um material de característica mesoporosa, com área superficial de 32,9 m^2/g , diâmetro de poro de 19 Å e volume de poro de 0,045 cm^3/g . De modo geral, isto representa um resultado bem similar aos observados no presente estudo. Comparando mais especificamente, ou seja, apenas com as amostras sintetizadas com ureia, seja na base cerâmica (BU) ou no

forno mufla (MU), observa-se que os valores de área superficial e de volume de poro ainda se mostraram relativamente superior. Alves et al. (2013) também sintetizaram o ZnAl_2O_4 por reação de combustão utilizando o combustível ureia e obtiveram um material de mesma característica mesoporosa, com área superficial de aproximadamente $17,3 \text{ m}^2/\text{g}$, valor este inferior ao apresentado por Singh et al. (2008), mas bem próximo ao valor da amostra BU ($14,9 \text{ m}^2/\text{g}$) do presente estudo.

Li et al. (2011) realizaram um estudo comparativo sobre a obtenção do ZnAl_2O_4 por três diferentes métodos de sínteses: a rota solvotermal (S1), a rota hidrotérmica (S2) e a rota do citrato precursor (S3). Após submissão das amostras S1, S2 e S3 a uma análise textural observaram isotermas de adsorção/dessorção de N_2 do tipo IV, correspondente a materiais do tipo óxidos inorgânicos porosos. Os *loops* das histereses se apresentaram de modo bem semelhante e a uma pressão relativa alta, com ramos de adsorção bem inclinados e ramos de dessorção íngremes e acentuados, que de acordo com a classificação da IUPAC, está mais próximo do *loop* de histerese do tipo H2, que segundo os autores correspondem a uma distribuição de cavidades com tamanhos variados, mas com o mesmo diâmetro. Os resultados de área superficial e de volume de poro para as amostras S1, S2 e S3 foram de $165,5$, $127,6$ e $73,5 \text{ m}^2/\text{g}$, e $0,312$, $0,286$ e $0,158 \text{ cm}^3/\text{g}$, respectivamente, demonstrando, no entanto, o quanto o método de síntese interfere de forma direta nas características texturais de um material.

4.6 Teor de carbono

Na Tabela 11 se encontram os teores de carbono presentes nas amostras de ZnAl_2O_4 sintetizadas na base cerâmica e no forno mufla utilizando os diferentes combustíveis. De modo geral, observa-se que as amostras sintetizadas no forno mufla apresentaram um percentual de carbono relativamente menor que os das amostras sintetizadas na base cerâmica. Essa característica, provavelmente, está associada com as temperaturas de combustão alcançadas durante as sínteses de combustão dessas amostras, uma vez que as reações desempenhadas no forno mufla alcançaram temperaturas ligeiramente superiores àquelas alcançadas na base cerâmica (ver Figura 18). Exceção dada à amostra MG, cujo teor de carbono, $10,40\%$, foi mais elevado que o da amostra BG, cujo valor foi de $4,86\%$. Isso,

provavelmente tem relação com o fato de que algumas sínteses utilizando glicina no forno mufla não apresentaram chama de combustão, contribuindo para uma combustão incompleta, com perda de calor potencial.

Tabela 11 – Teor de carbono presente nas amostras de $ZnAl_2O_4$ obtidas na base cerâmica de no forno mufla utilizando os diferentes combustíveis.

Amostras	C (%)	Amostras	C (%)
BAc	17,50	MAc	11,65
BAn	1,24	MAN	0,83
BCh	0,95	MCh	0,72
BG	4,86	MG	10,40
BU	0,42	MU	0,24

As amostras sintetizadas com ureia, MU e BU, uma vez que alcançaram os maiores valores de temperatura de combustão, 941 e 895°C, tiveram, portanto, uma maior contribuição para geração de energia durante as sínteses, o que facilitou uma melhor queima dos reagentes, e, desta forma, reduziu os percentuais de carbono presentes nestas amostras, que foram de 0,24 e 0,42%, respectivamente. Do mesmo modo, as amostras sintetizadas com ácido cítrico, BAc e MAc, cujas reações foram marcadas pela ausência de chama de combustão, não atingiram temperaturas suficientes para a queima total dos reagentes, levando à notável presença de nitratos mais combustível ao final da reação, que contribuíram de forma significativa para os maiores percentuais de carbono presentes nestas amostras, cujos valores foram de 17,50 e 11,65%, respectivamente.

As amostras sintetizadas com carbohidrazina, BCh e MCh, cujas reações de combustão se mostraram com caráter mais explosivo que o das reações usando os demais combustíveis, também apresentaram baixos percentuais de carbono, cujos valores foram de 0,95 e 0,72%, respectivamente. Em sequência, as amostras sintetizadas com anilina no forno mufla e base cerâmica, MAN e BAn, e com glicina na base cerâmica, BG, também apresentaram teores relativamente baixos de carbono, cujos percentuais foram de 0,83, 1,24 e 4,86%, respectivamente.

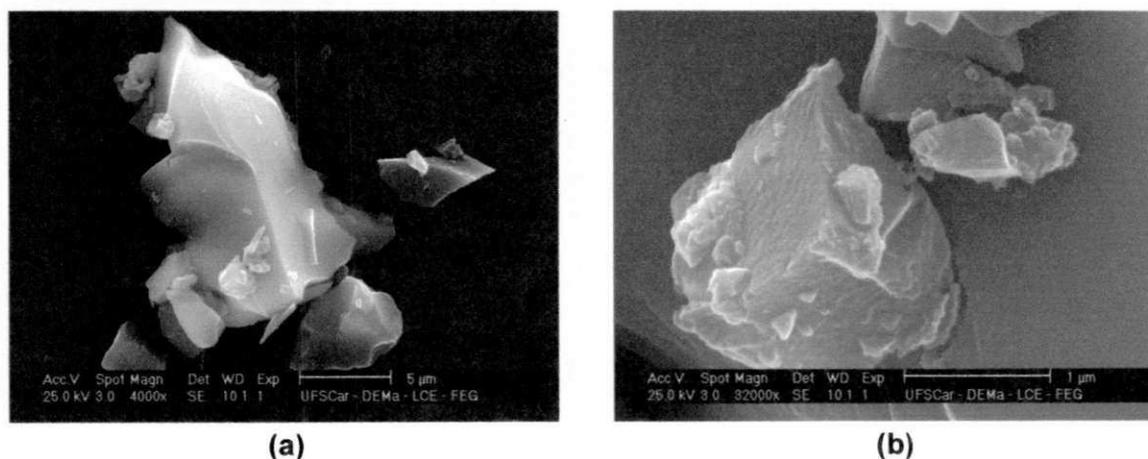
Ianos et al. (2012) sugeriram a utilização da oxidação química com peróxido de hidrogênio (H_2O_2) como uma alternativa à oxidação térmica por meio de

calcinação para remoção do carbono residual em amostras de $ZnAl_2O_4$ sintetizadas por combustão. As vantagens mostradas pelos autores foram que as amostras tratadas com peróxido de hidrogênio apresentavam menor tamanho de cristalito e área superficial bem mais elevada do que as amostras calcinadas, características estas que normalmente são requeridas em aplicações catalíticas.

4.7 Microscopia eletrônica de varredura

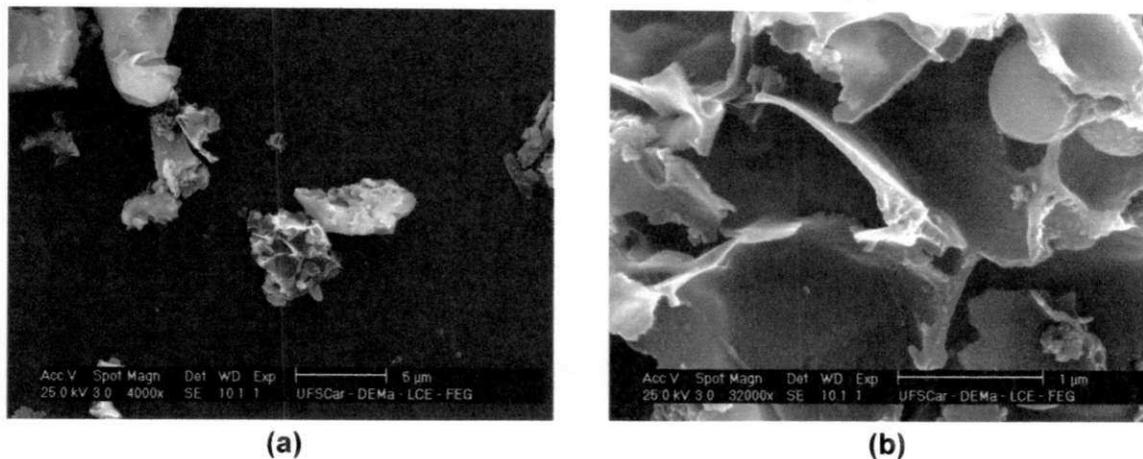
As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras de $ZnAl_2O_4$ sintetizadas na base cerâmica utilizando os combustíveis ácido cítrico, anilina, carbohidrazina, glicina e ureia podem ser observadas nas Figuras 27, 28, 29, 30 e 31, respectivamente, cujas imagens dão uma ideia da estrutura morfológica de cada amostra.

Figura 27 – Micrografias obtidas por MEV da amostra de $ZnAl_2O_4$ (BAC) sintetizada na base cerâmica utilizando o ácido cítrico como combustível: (a) aumento 4k e (b) aumento 32k.



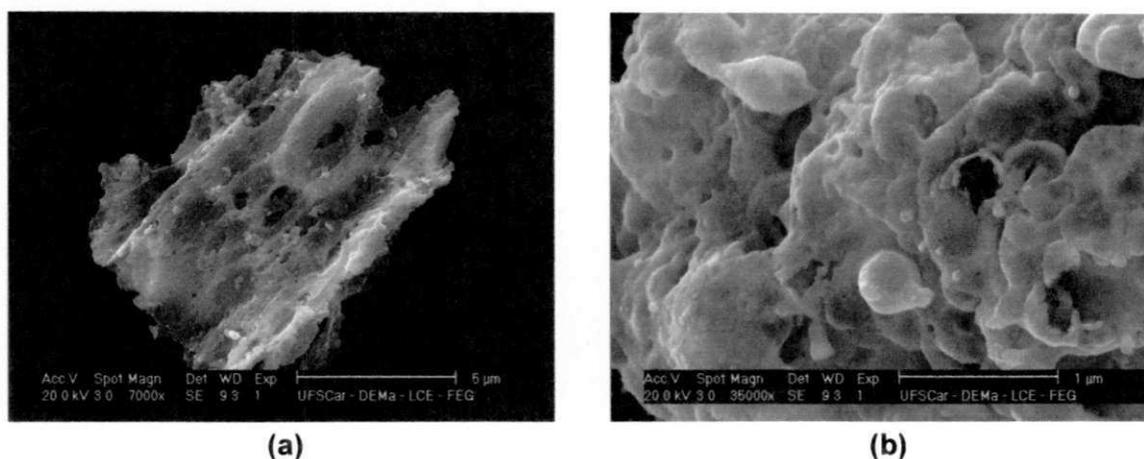
Fonte: Autoria própria.

Figura 28 – Micrografias obtidas por MEV da amostra de $ZnAl_2O_4$ (BAn) sintetizada na base cerâmica utilizando a anilina como combustível: (a) aumento 4k e (b) aumento 32k.



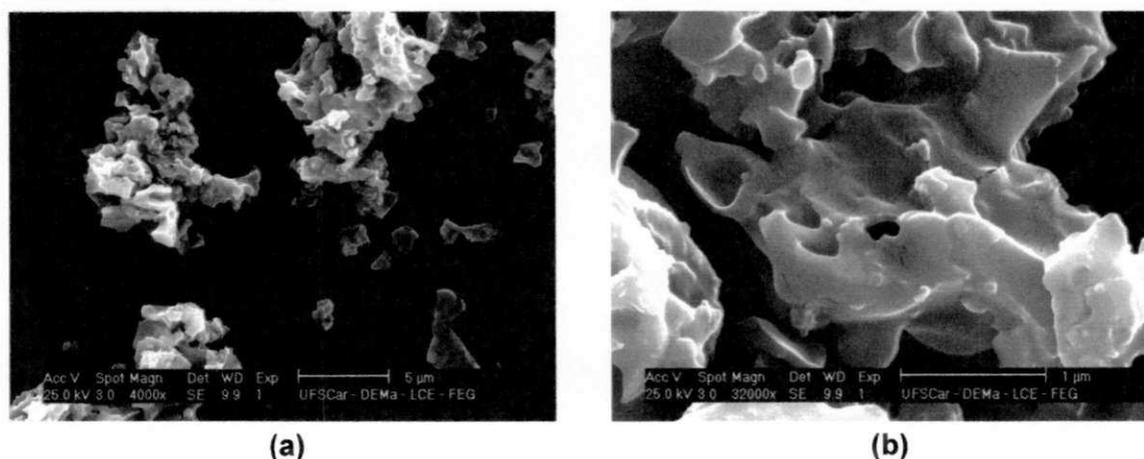
Fonte: Autoria própria.

Figura 29 – Micrografias obtidas por MEV da amostra de $ZnAl_2O_4$ (BCh) sintetizada na base cerâmica utilizando a carbohidrazina como combustível: (a) aumento 4k e (b) aumento 32k.



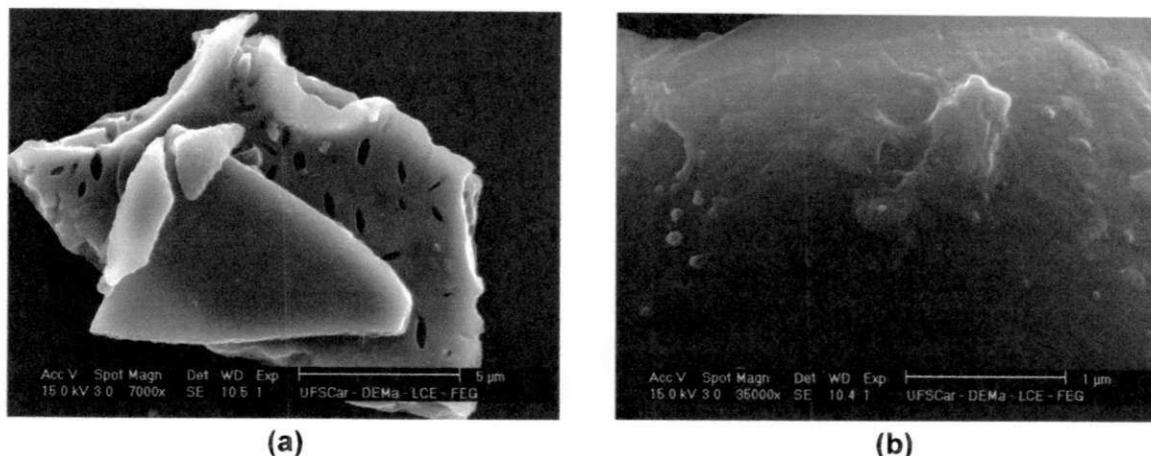
Fonte: Autoria própria.

Figura 30 – Micrografias obtidas por MEV da amostra de $ZnAl_2O_4$ (BG) sintetizada na base cerâmica utilizando a glicina como combustível: (a) aumento 4k e (b) aumento 32k.



Fonte: Autoria própria.

Figura 31 – Micrografias obtidas por MEV da amostra de ZnAl_2O_4 (BU) sintetizada na base cerâmica utilizando a ureia como combustível: (a) aumento 7k e (b) aumento 35k.



Fonte: Autoria própria.

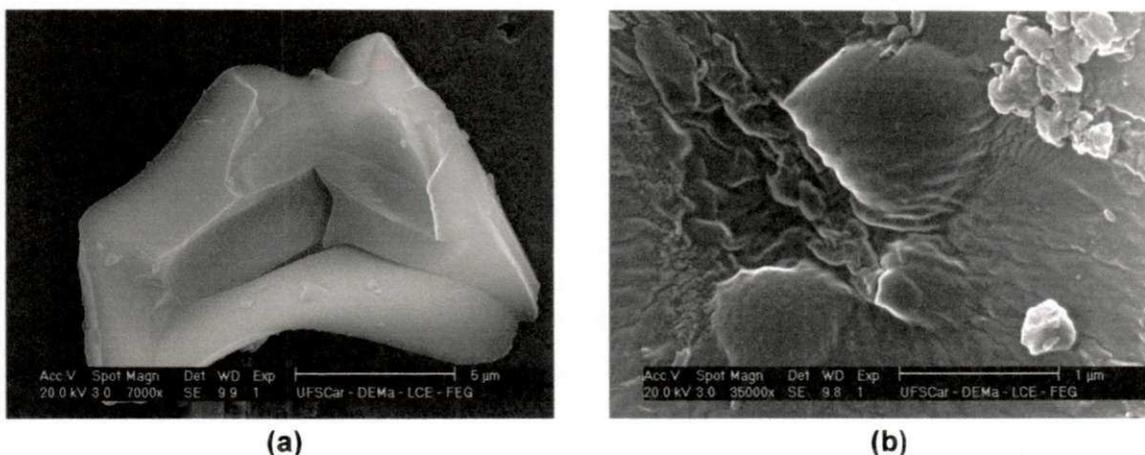
Estas micrografias mostram que apesar das amostras de ZnAl_2O_4 terem sido obtidas pela mesma forma de aquecimento (base cerâmica), estas apresentaram uma característica peculiar de cada combustível. As amostras obtidas com os combustíveis ácido cítrico (Figura 27) e ureia (Figura 31) apresentaram a formação de aglomerados na forma de placas irregulares com aspecto rígido (partículas pré-sinterizadas), maiores e menores que $5\ \mu\text{m}$. Apesar da amostra obtida com ureia (Figura 31) apresentar em sua micrografia a formação de poros grandes na forma de trincas com tamanho longitudinal médio em torno de $0,66\ \mu\text{m}$, que provavelmente foram causados pela difícil liberação dos gases durante sua síntese, esta amostra (BU) juntamente com a amostra BAc são marcadas pela baixa porosidade, como pode ser confirmado pelos baixos valores de volume de poro apresentados pelas mesmas, cujos valores foram de $0,014$ e $0,013\ \text{cm}^3/\text{g}$, respectivamente (ver Tabela 9).

As micrografias das amostras obtidas com os combustíveis anilina (Figura 28) e glicina (Figura 30) apresentaram aglomerados de formas irregulares com tamanhos maiores e menores que $5\ \mu\text{m}$, apresentando início de sinterização e presença de macroporos, que provavelmente tem relação com a grande quantidade de gases gerados durante suas reações de combustão. E a amostra obtida com o combustível carbohidrazina (Figura 29) que apresentou a formação de aglomerados grandes com aspecto espumoso, constituídos de partículas finas interligadas, e com

uma notável porosidade, que pode ser corroborada pelo seu maior valor de volume de poro, $0,031 \text{ cm}^3/\text{g}$ (Tabela 9).

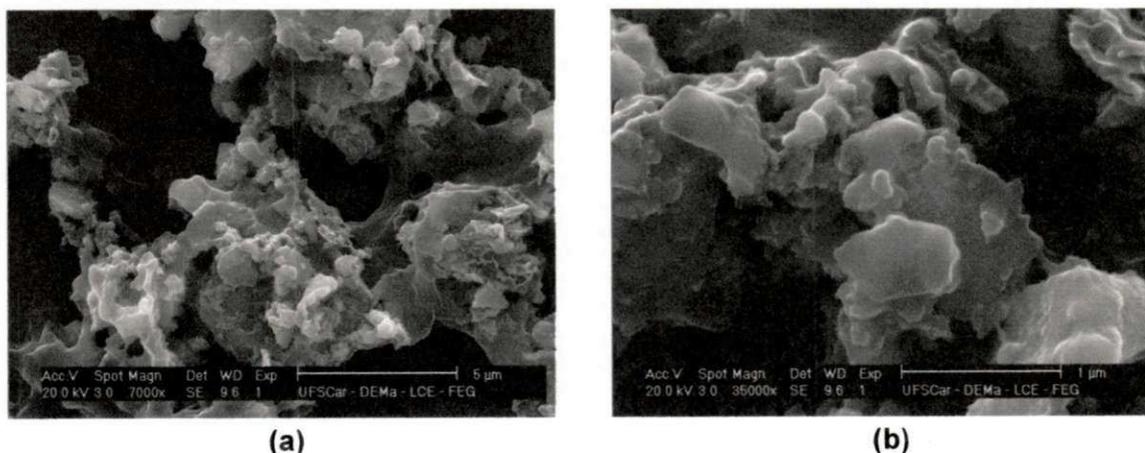
As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras de ZnAl_2O_4 sintetizadas no forno mufla utilizando os combustíveis ácido cítrico, anilina, carbohidrazina, glicina e ureia podem ser observadas nas Figuras 32, 33, 34, 35 e 36, respectivamente, cujas imagens dão uma ideia da estrutura morfológica de cada amostra.

Figura 32 – Micrografias obtidas por MEV da amostra de ZnAl_2O_4 (MAc) sintetizada no forno mufla utilizando o ácido cítrico como combustível: (a) aumento 7k e (b) aumento 35k.



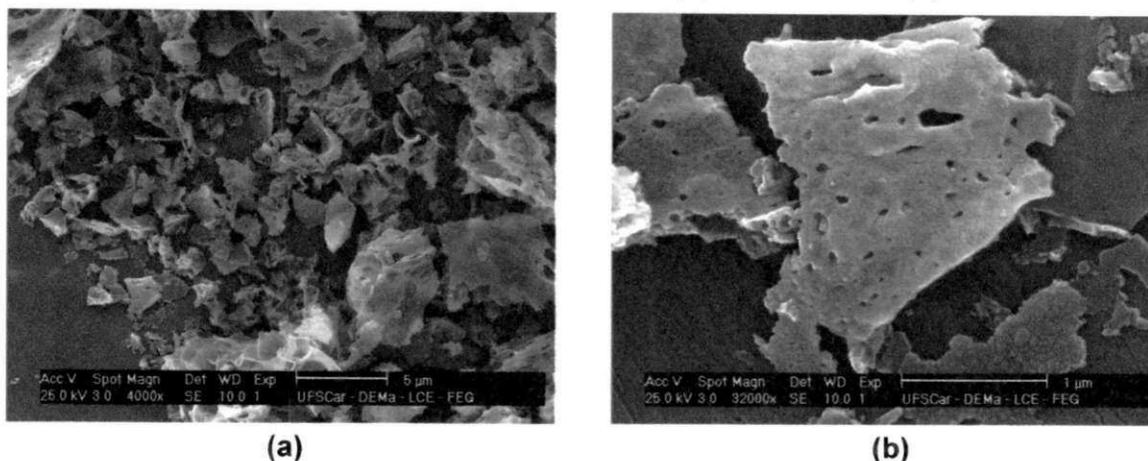
Fonte: Autoria própria.

Figura 33 – Micrografias obtidas MEV da amostra de ZnAl_2O_4 (MAn) sintetizada no forno mufla utilizando a anilina como combustível: (a) aumento 7k e (b) aumento 35k.



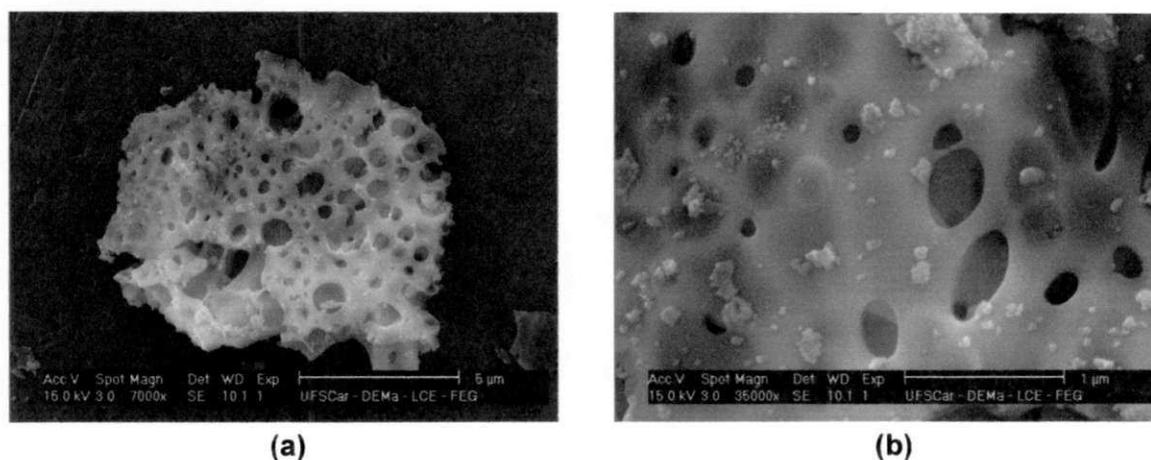
Fonte: Autoria própria.

Figura 34 – Micrografias obtidas por MEV da amostra de $ZnAl_2O_4$ (MCh) sintetizada no forno mufla utilizando a carbohidrazida como combustível: (a) aumento 4k e (b) aumento 32k.



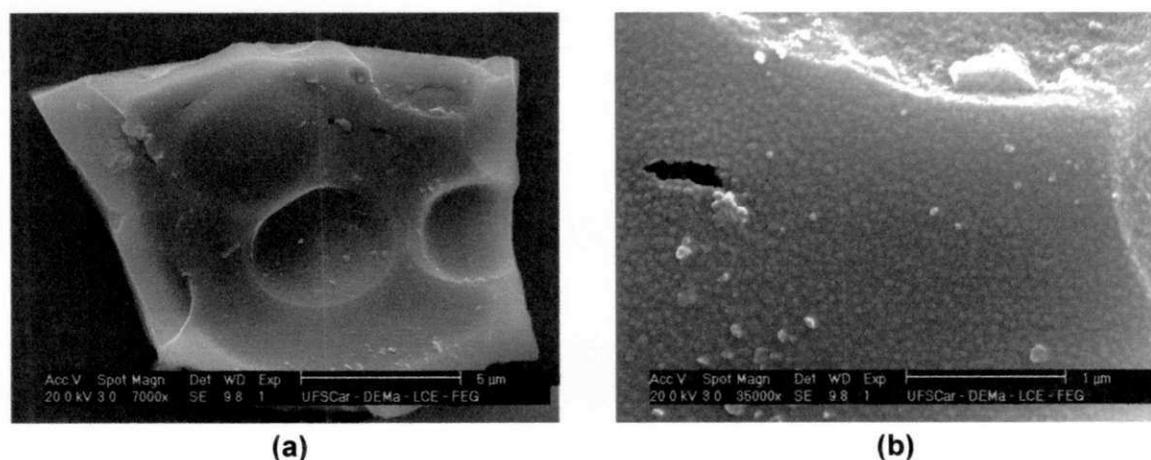
Fonte: Autoria própria.

Figura 35 – Micrografias obtidas por MEV da amostra de $ZnAl_2O_4$ (MG) sintetizada no forno mufla utilizando a glicina como combustível: (a) aumento 7k e (b) aumento 35k.



Fonte: Autoria própria.

Figura 36 – Micrografias obtidas por MEV da amostra de $ZnAl_2O_4$ (MU) sintetizada no forno mufla utilizando a ureia como combustível: (a) aumento 7k e (b) aumento 35k.



Fonte: Autoria própria.

As amostras de $ZnAl_2O_4$ obtidas com os combustíveis ácido cítrico (Figura 32) e ureia (Figura 36) apresentaram a formação de aglomerados na forma de blocos rígidos irregulares maiores de $10\ \mu\text{m}$ e com baixa porosidade. Sendo a primeira, Figura 32, com característica de um material sinterizado, e a segunda, Figura 36, apesar do aspecto rígido, demonstra ser formada por aglomerados constituídos de partículas finas interligadas. A micrografia da amostra obtida com anilina (Figura 33) mostrou a presença de aglomerados grandes (bem maiores que $5\ \mu\text{m}$) com aspecto espumoso, com larga distribuição de tamanho, início de pré-sinterização e presença de macroporosidade.

A micrografia da amostra obtida com carbohidrazida (Figura 34) mostrou uma morfologia diferente daquela obtida na base cerâmica (BCh), pois foi observada a formação de aglomerados no formato de placas porosas irregulares, constituídas de partículas finas interligadas, e com larga distribuição de tamanhos.

Na Figura 35, está a micrografia da amostra obtida com glicina (MG), onde se observa um aglomerado com diâmetro médio de aproximadamente $10\ \mu\text{m}$, na forma de uma estrutura altamente porosa, porém constituídos de partículas fortemente interligadas com sinais de pré-sinterização. Além disso, observa-se a presença de poros coalescentes, e também, uma larga distribuição de tamanhos de poros, com diâmetros variando de $0,05$ a $1,2\ \mu\text{m}$.

Comparando estas micrografias com os valores de volume de poro apresentados na Tabela 10, observa-se que as amostras MAc e MU, que demonstraram menor porosidade em suas micrografias, foram também as responsáveis pelos menores volumes de poro, cujos valores foram de $0,005$ e $0,014\ \text{cm}^3/\text{g}$, respectivamente. Enquanto as amostras MCh e MG, que demonstraram em suas micrografias serem mais porosas, também apresentaram maiores volumes de poro, cujos valores foram de $0,030$ e $0,038\ \text{cm}^3/\text{g}$, respectivamente.

De acordo com Lange (1984), os aglomerados de partículas primárias de materiais cerâmicos podem ser classificados quanto ao seu aspecto como sendo duros (pré-sinterizados formados por ligações fortes entre partículas), ou moles (partículas fracamente ligadas por forças de Van der Waals) de fácil desaglomeração. Logo, pode-se dizer, também, que o tipo de aglomerado quase sempre é definido pelo método de síntese utilizado para a sua formação, o qual influenciará e determinará os tipos de ligações e os tamanhos de suas partículas. Na síntese por reação de combustão, entretanto, observou-se que fatores simples como

mudar a fonte de aquecimento e/ou o tipo de combustível utilizado, influenciam de forma significativa nas características finais dos aglomerados formados, podendo estes se comportar tanto como aglomerados de característica mole, quanto aglomerados de característica dura, independente de seus tamanhos.

Singh et al. (2008) ao sintetizarem o $ZnAl_2O_4$ pelo método de reação de combustão utilizando o combustível ureia, observaram por MEV uma morfologia formada de aglomerados na forma de placas cristalinas na sua grande maioria angulares, constituídos de partículas de forma esférica e angular, com presença de poros com tamanhos variando de 0,45 a 1,0 μm , distribuídos de maneira espessa e irregular, havendo regiões na sua estrutura marcadas pela ausência desses poros. De acordo com os autores, essa não-uniformidade na forma, pode estar relacionada com a não-uniformidade na distribuição de temperatura e fluxo de massa na chama de combustão. Como a síntese de combustão se trata de uma reação redox, onde os sais nitratos têm alto poder exotérmico, o sistema se torna susceptível a uma combustão violenta, fazendo com que o processo possua uma dinâmica incontrolável, e, portanto, as mais variadas formas de estrutura.

Li et al. (2011) avaliaram a influência do método de síntese na produção do espinélio $ZnAl_2O_4$ e perceberam a significativa mudança em sua morfologia. As amostras de $ZnAl_2O_4$ sintetizadas pelas rotas solvotermal (S1), hidrotermal (S2) e do citrato precursor (S3) foram investigadas por MEV, onde demonstraram ser formadas por aglomerados de partículas nanométricas. As micrografias das amostras S2 e S3 apresentaram aglomerados maiores que 1 μm , com forma e tamanho irregular, sendo a primeira de aspecto um pouco mais denso, e a segunda com aspecto mais fofo. A amostra sintetizada pela rota solvotermal (S1), no entanto, apresentou a formação de aglomerados na forma de micro blocos regulares, com uma distribuição estreita de tamanho, variando entre 1,5 e 4,0 μm .

4.8 Microscopia eletrônica de transmissão

Nas Figuras 37, 38, 39, 40 e 41 estão as micrografias e distribuições de tamanho de partícula obtidos por microscopia eletrônica de transmissão das amostras de $ZnAl_2O_4$ sintetizadas na base cerâmica utilizando os combustíveis ácido cítrico, anilina, carbohidrazina, glicina e ureia, respectivamente. Para determinação

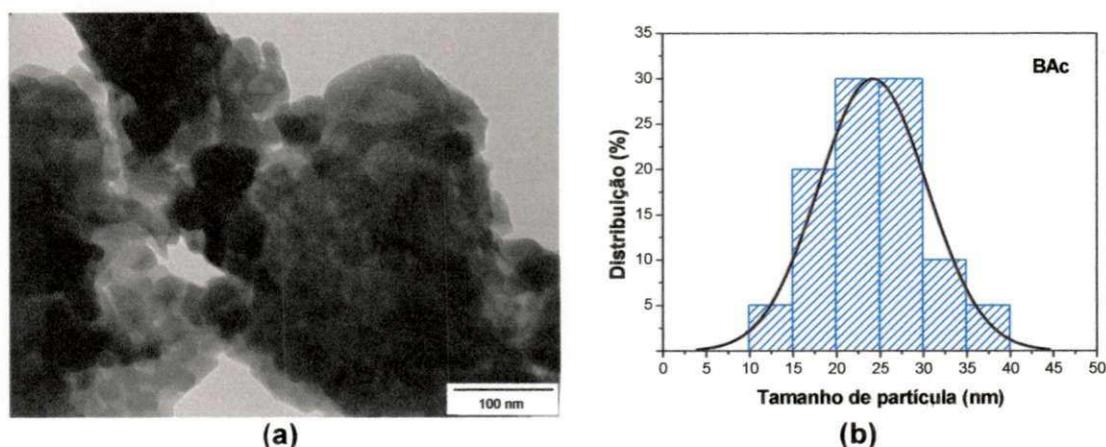
da distribuição de tamanho de partícula foram consideradas 20 medidas para cada amostra. Devido ao difícil discernimento das partículas constituintes da amostra BU numa micrografia em campo claro, foi adicionada na Figura 41 a mesma imagem em campo escuro.

De modo geral, observando-se as micrografias das amostras sintetizadas na base cerâmica com os diferentes combustíveis, pode-se dizer que todas as amostras apresentam uma morfologia baseada em agregados de nanopartículas fortemente interligadas, e com sinais de pré-sinterização.

A micrografia da amostra BAc (Figura 37a) mostra claramente um aglomerado de aproximadamente 400 nm ligado a outros aglomerados, constituídos de partículas nanométricas apresentando formato tanto irregular quanto aproximadamente esférico. Analisando sua distribuição de tamanho de partícula (Figura 37b), observa-se uma distribuição relativamente larga, com tamanhos variando de 14 a 39 nm, e diâmetro médio de 24 nm.

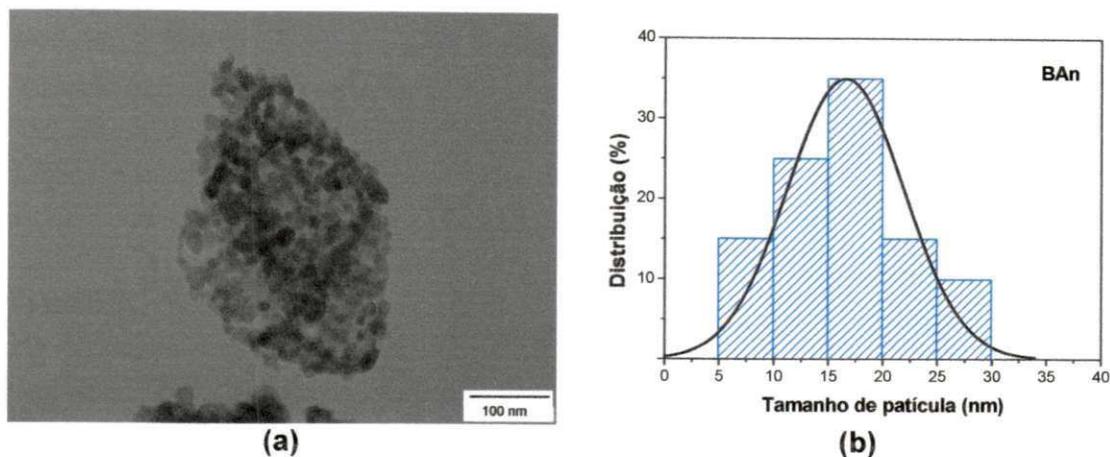
Na Figura 38 referente à amostra BAn, observa-se um aglomerado de aproximadamente 350 nm, constituído de partículas com formatos regulares próximo ao esférico, com tamanhos variando de 7 a 26 nm, e diâmetro médio de 17 nm. A micrografia da amostra BCh (Figura 39a) apresentou um aglomerado com aspecto rígido, com tamanho próximo de 300 nm, formado por partículas fortemente ligadas de formato irregular, e com uma distribuição de tamanho relativamente estreita (Figura 39b), com tamanhos variando de 13 a 22 nm, e diâmetro médio de 18 nm.

Figura 37 – Micrografia (a) e distribuição de tamanho de partícula (b) obtidos por MET da amostra de $ZnAl_2O_4$ (BAc) sintetizada na base cerâmica utilizando o combustível ácido cítrico.



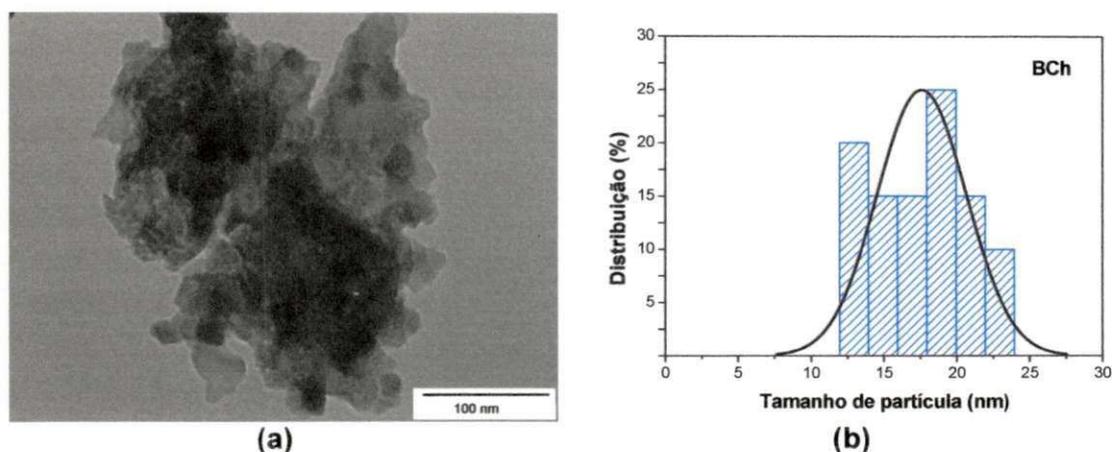
Fonte: Autoria própria.

Figura 38 – Micrografia (a) e distribuição de tamanho de partícula (b) obtidos por MET da amostra de ZnAl_2O_4 (BAn) sintetizada na base cerâmica utilizando o combustível anilina.



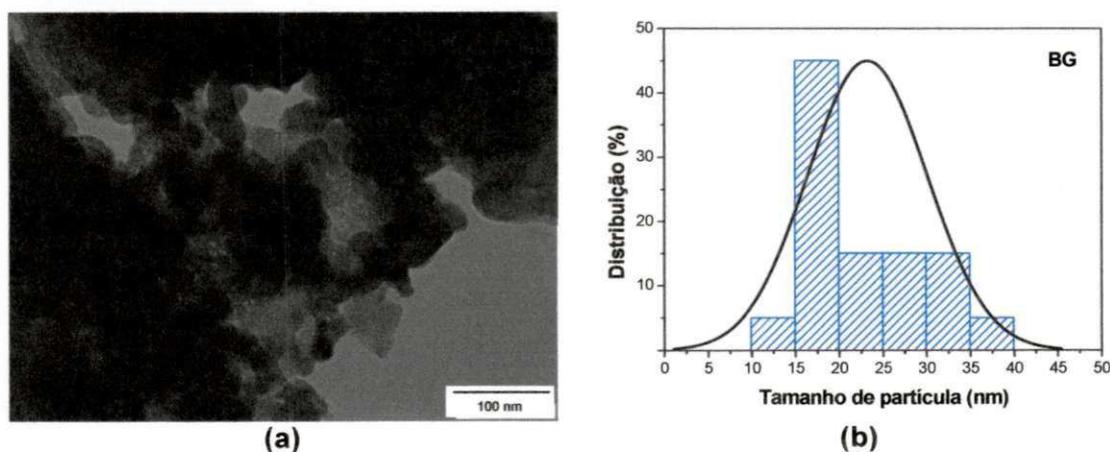
Fonte: Autoria própria.

Figura 39 – Micrografia (a) e distribuição de tamanho de partícula (b) obtidos por MET da amostra de ZnAl_2O_4 (BCh) sintetizada na base cerâmica utilizando o combustível carbohidrazina.



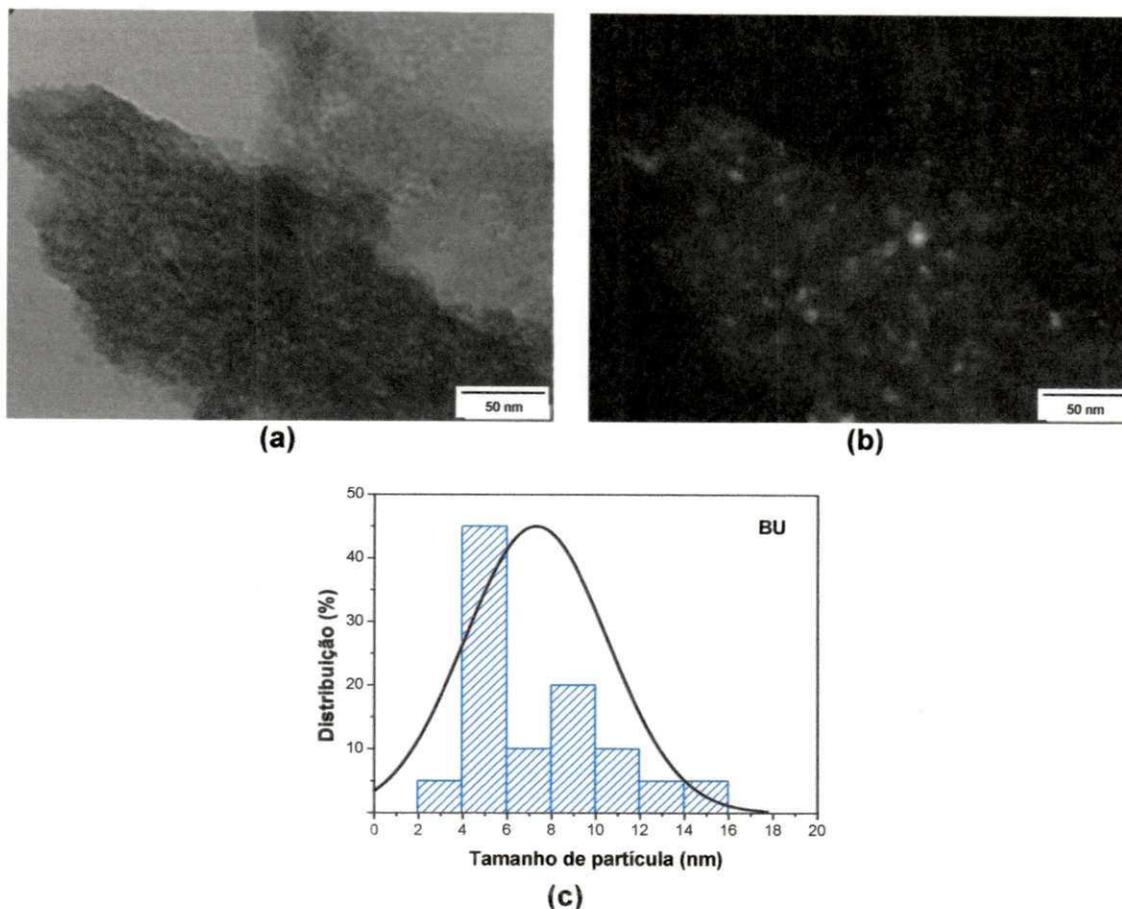
Fonte: Autoria própria.

Figura 40 – Micrografia (a) e distribuição de tamanho de partícula (b) obtidos por MET da amostra de ZnAl_2O_4 (BG) sintetizada na base cerâmica utilizando o combustível glicina.



Fonte: Autoria própria.

Figura 41 – Micrografias em campo claro (a) e em campo escuro (b), e distribuição de tamanho de partícula (c) obtidos por MET da amostra de $ZnAl_2O_4$ (BU) sintetizada na base cerâmica utilizando o combustível ureia.



Fonte: Autoria própria.

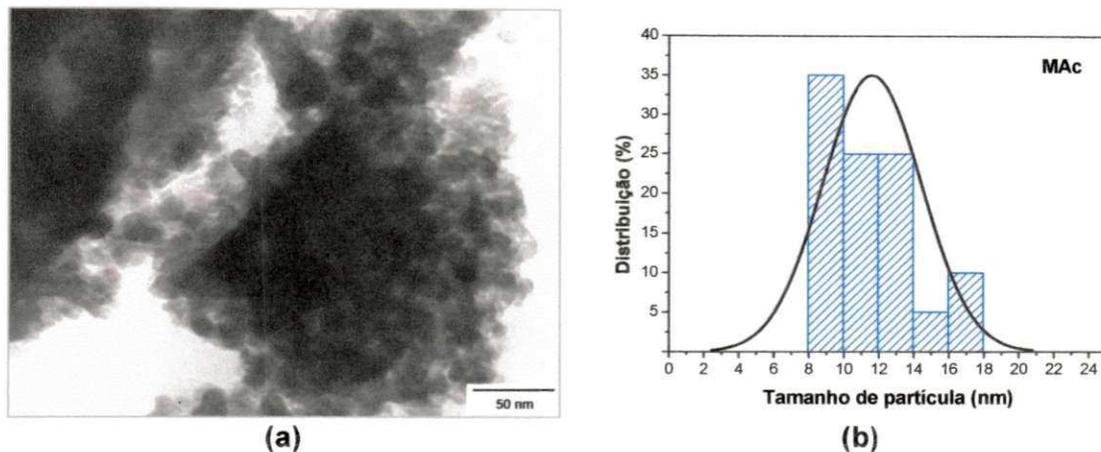
Na micrografia da amostra BG (Figura 40a) observa-se um grande aglomerado constituído de partículas nanométricas com formatos esférico e angular, apresentando uma larga distribuição de tamanho (Figura 40b), variando de 14 e 37 nm, com maior incidência de partículas nos tamanhos entre 15 e 20 nm, embora apresente diâmetro médio de 23 nm.

E, por fim, a amostra BU que apresenta em suas micrografias (Figuras 41a e 41b) um aglomerado com tamanho superior a 300 nm, constituído de nanopartículas fortemente interligadas, com distribuição de tamanho relativamente estreita, variando entre os valores de 4 a 14 nm, com maior tendência entre 4 e 6 nm, e apresentando diâmetro médio de 7 nm.

Nas Figuras 42, 43, 44, 45 e 46 estão as micrografias e distribuições de tamanho de partícula obtidos por microscopia eletrônica de transmissão das amostras de $ZnAl_2O_4$ sintetizadas no forno mufla utilizando os combustíveis ácido

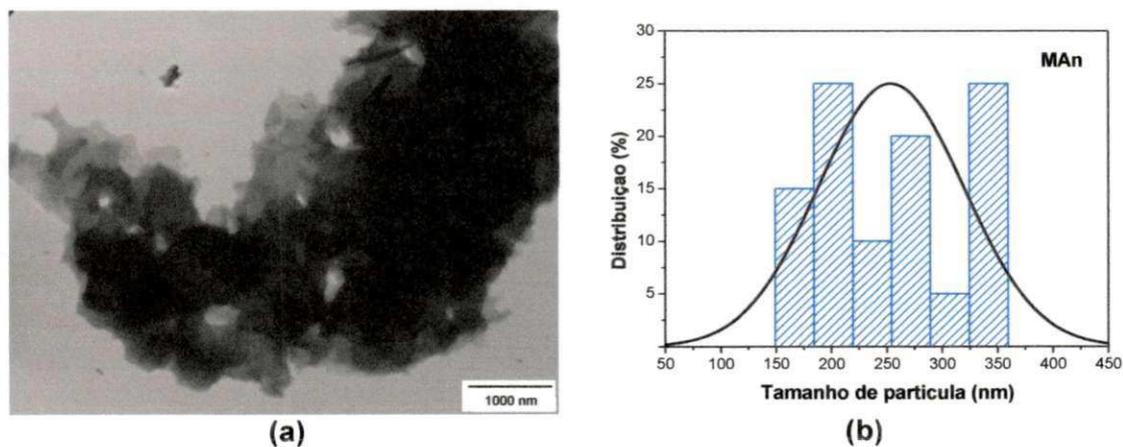
cítrico, anilina, carbohidrazina, glicina e ureia, respectivamente. Para determinação da distribuição de tamanho de partícula também foram consideradas 20 medidas para cada amostra.

Figura 42 – Micrografia (a) e distribuição de tamanho de partícula (b) obtidos por MET da amostra de $ZnAl_2O_4$ (MAc) sintetizada no forno mufla utilizando o combustível ácido cítrico.



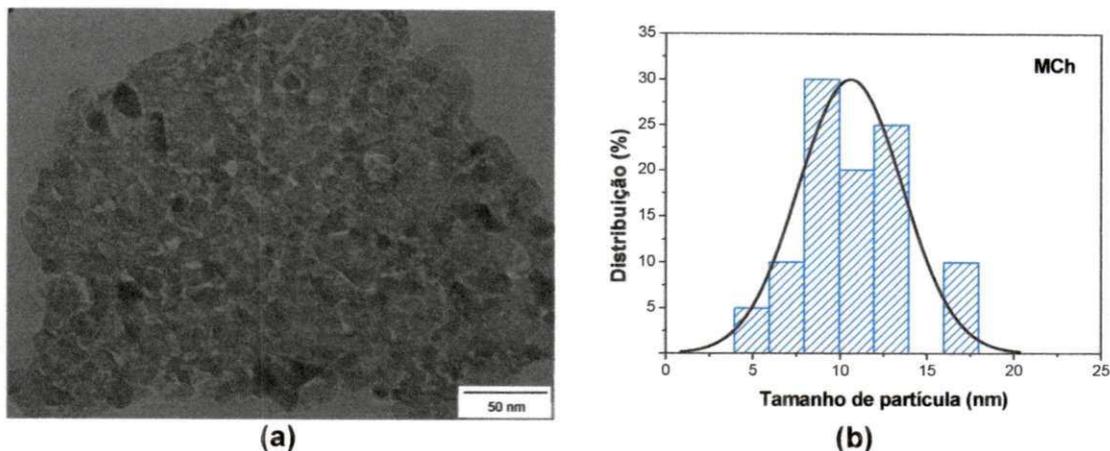
Fonte: Autoria própria.

Figura 43 – Micrografia (a) e distribuição de tamanho de partícula (b) obtidos por MET da amostra de $ZnAl_2O_4$ (MAn) sintetizada no forno mufla utilizando o combustível anilina.



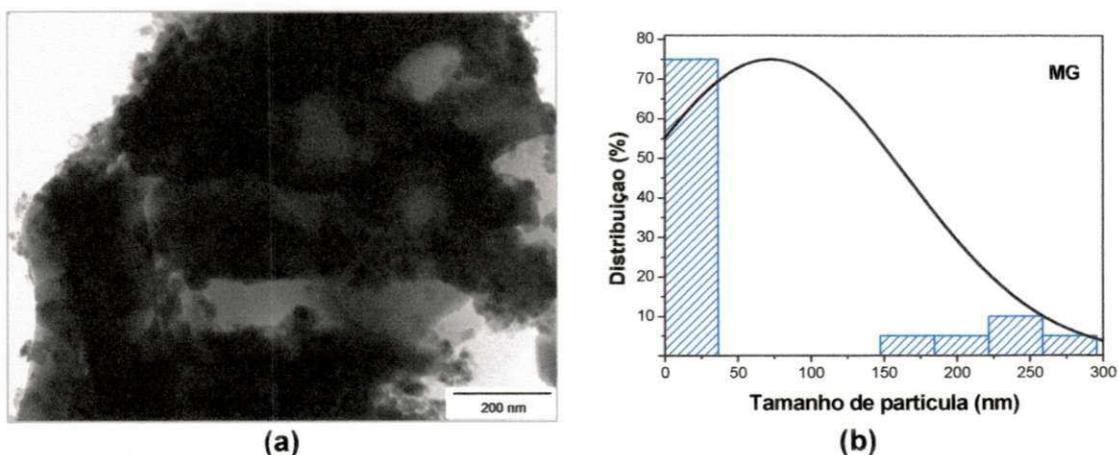
Fonte: Autoria própria.

Figura 44 – Micrografia (a) e distribuição de tamanho de partícula (b) obtidos por MET da amostra de $ZnAl_2O_4$ (MCh) sintetizada no forno mufla utilizando o combustível carbohidrazina.



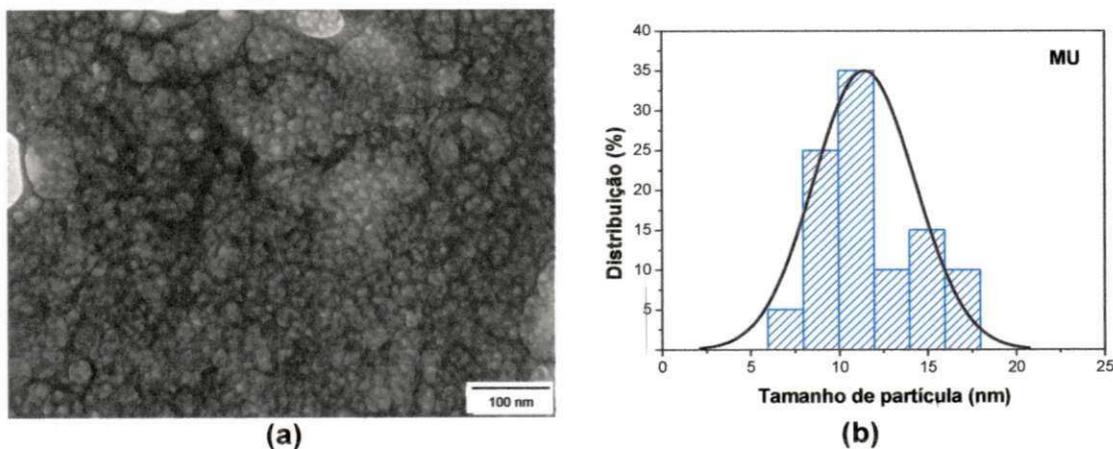
Fonte: Autoria própria.

Figura 45 – Micrografia (a) e distribuição de tamanho de partícula (b) obtidos por MET da amostra de $ZnAl_2O_4$ (MG) sintetizada no forno mufla utilizando o combustível glicina.



Fonte: Autoria própria.

Figura 46 – Micrografia (a) e distribuição de tamanho de partícula (b) obtidos por MET da amostra de $ZnAl_2O_4$ (MU) sintetizada no forno mufla utilizando o combustível ureia.



Fonte: Autoria própria.

De acordo com estas micrografias das amostras sintetizadas no forno mufla, pode-se dizer que todas as amostras, assim como as sintetizadas na base cerâmica, também apresentaram uma morfologia característica de aglomerados constituídos de partículas com tamanhos nanométricos, com um aspecto diferenciado para cada tipo de combustível, e com sinais de pré-sinterização.

A micrografia da amostra MAc (Figura 42a) mostra aglomerados maiores que 200 nm, constituídos de partículas nanométricas de formato aproximadamente esférico, com uma distribuição de tamanho (Figura 42b) relativamente estreita, variando entre os valores de 8 e 18 nm, com diâmetro médio de 12 nm.

Na micrografia da amostra MAn (Figura 43a), observa-se um grande aglomerado, com tamanho superior a 6 μm , formado por partículas fortemente ligadas e de formatos irregulares. Com relação a sua distribuição de tamanho de partícula (Figura 43b), observa-se uma distribuição larga, com tamanhos variando entre 162 e 345 nm, e diâmetro médio de 254 nm.

A micrografia da Figura 44, referente à amostra MCh, apresenta uma morfologia com característica bem semelhante a observada na amostra BAn (Figura 38), onde observa-se um aglomerado superior a 300 nm, constituído de partículas com tamanho e forma regulares, e distribuídas de forma homogênea. Na Figura 44b, observa-se uma distribuição de tamanho de partícula estreita, com valores variando entre 6 e 17 nm, com diâmetro médio de 11 nm.

Na micrografia da amostra MG (Figura 45a) observa-se um aglomerado com tamanho superior a 1 μm , constituído de partículas com tamanho e formas irregulares. Mais precisamente, observa-se partículas grandes, com tamanho médio em torno de 220 nm, envolvidas por um grande número de partículas menores com diâmetro médio de 22 nm. Logo, percebe-se a larga distribuição de tamanho de partícula, com valores variando entre 12 e 260 nm (Figura 45b).

E na micrografia da amostra MU (Figura 46a), observa-se um grande aglomerado com tamanho superior a 0,7 μm , formado por aglomerados menores de tamanho médio de 65 nm, com formas arredondadas, e constituídos de pequenas partículas fortemente ligadas, com tamanho médio de 11 nm. Analisando a Figura 46b, observa-se uma estreita distribuição de tamanho de partícula, com valores variando de 8 a 17 nm.

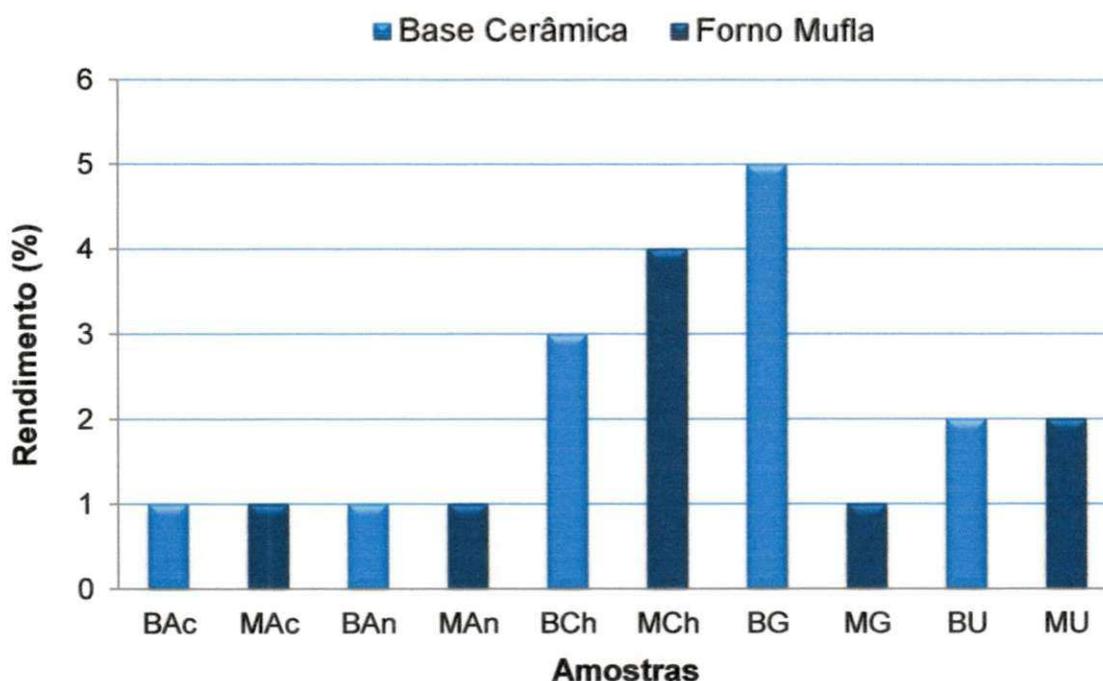
Comparando os tamanhos de partículas medidos no MET com os tamanhos de partícula calculados com base na teoria BET (Tabelas 9 e 10), observa-se que os

valores medidos no MET apresentam tamanhos bem menores que os calculados (D_{BET}), exceção dada à amostra MAn, que apresentou um tamanho quase cinco vezes maior. Essa discrepância nos resultados provavelmente está associada ao fato de que partículas muito pequenas, com alta tensão superficial, facilmente se agregam formando aglomerados de tamanhos pequenos, médios e grandes, que dificultam na aferição do tamanho real das partículas, conduzindo assim, a uma maior probabilidade de cometer erros durante a medição ou cálculo.

4.9 Teste catalítico

Os valores de rendimento em biodiesel, expressos em porcentagem de FAMES, referentes às reações de transesterificação metílica do óleo de soja visando avaliar o desempenho das amostras de $ZnAl_2O_4$ como catalisadores podem ser verificados na Figura 47.

Figura 47 – Rendimento reacional obtido na metanólise do óleo de soja referente ao uso das amostras de $ZnAl_2O_4$ como catalisador (razão molar metanol/óleo de soja/catalisador de 600/100/1, $T = 150^\circ C$, $t = 1h$).



Fonte: Autoria própria.

Observa-se que em todos os casos os rendimentos reacionais foram bem baixos, demonstrando baixa atividade catalítica das amostras de $ZnAl_2O_4$ na reação

de transesterificação metílica do óleo de soja para as condições brandas estabelecidas.

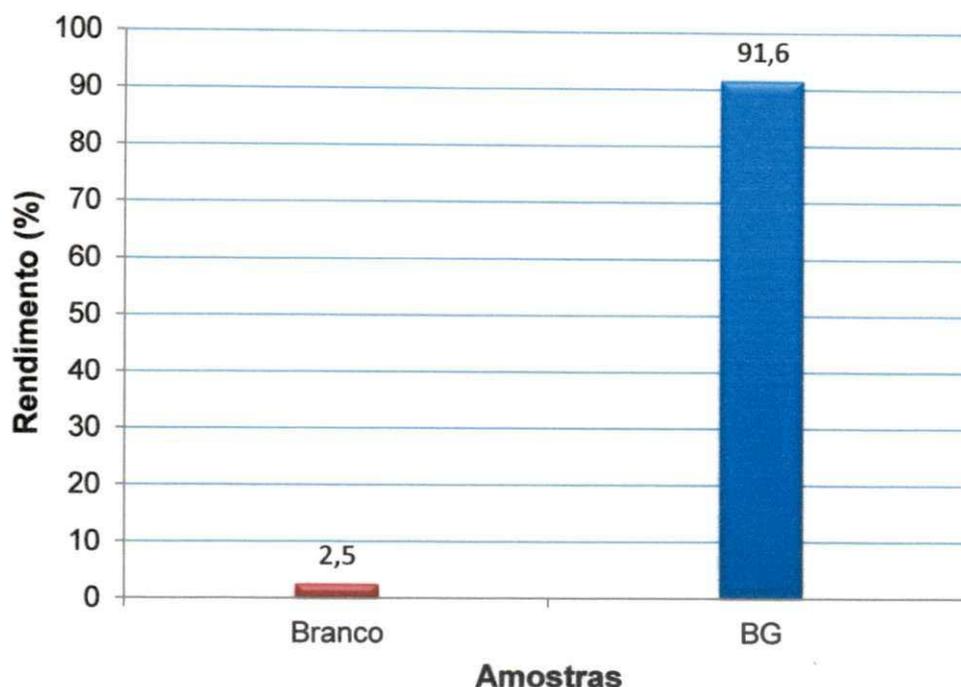
O maior rendimento reacional foi apresentado pela reação de transesterificação utilizando a amostra BG como catalisador, cujo percentual de FAMEs foi de 5%. Apesar de estar muito abaixo do valor estabelecido como ideal pelo padrão brasileiro de qualidade do Biodiesel, Resolução ANP nº 07/2008 (ANP, 2012), cujo teor mínimo de éster presente no biodiesel seria de 96,5%, pode-se dizer que para as condições empregadas nas reações, condições estas consideradas moderadas de acordo com a literatura (PUGNET et al., 2010; CHOI et al., 2011; OLIVARES-CARRILLO e QUESADA-MEDINA, 2012; SHIN et al., 2012), a amostra BG pode vir a se mostrar como um potencial catalisador em condições mais severas.

Pugnet et al. (2010) quando avaliaram a atividade catalítica do $ZnAl_2O_4$ na transesterificação do óleo de colza, utilizando a mesma razão molar metanol/óleo de 6/1, temperatura de 200°C, tempo reacional de 1 h, e uma porcentagem de catalisador um pouco maior que a do presente estudo, 4% em peso de catalisador/óleo, levando em conta que o $ZnAl_2O_4$ utilizado apresentava área superficial de 160 m²/g (10 vezes maior que a área apresentada pela amostra BG, cujo valor foi de 16 m²/g), também obtiveram um rendimento em FAMEs de 5%, ou seja, mesmo utilizando 3% a mais de catalisador e uma temperatura de reação com 50°C a mais, os autores não conseguiram obter uma conversão maior do que a alcançada no presente estudo. Isso demonstra de certa forma, uma pequena superioridade do catalisador BG em estudo sobre o catalisador avaliado pelos autores.

Pode-se dizer que a atividade catalítica de um catalisador não é resultado apenas de sua alta área superficial, mas de vários outros fatores, como por exemplo, a forma e o tamanho de seus poros, o modo como estes estão distribuídos (proporcionando maior ou menor número de sítios ativos) e a sua forma granulométrica, se na forma de pó ou de *pellets*, sendo este último menos eficaz no fenômeno de difusão.

Na Figura 48 estão os rendimentos em termo de FAMEs obtidos nas reações de transesterificação metílica do óleo de soja em condições reacionais consideradas mais severas, e realizadas na ausência (teste em branco) e presença do catalisador BG, uma vez que foi este que apresentou o maior rendimento nas condições reacionais mais brandas.

Figura 48 – Rendimento reacional obtido na metanólise do óleo de soja referente ao teste em branco e ao uso da amostra BG como catalisador (razão molar metanol/óleo de soja/catalisador de 2700/100/4, T = 200°C, t = 4h).



Fonte: Autoria própria.

De acordo com a Figura 48, observa-se que a amostra BG apresentou elevada atividade catalítica para as condições mais severas estabelecidas nas reações de transesterificação metílica do óleo de soja, alcançando um rendimento em FAMES de 91,6%, enquanto que o teste em branco apresentou um rendimento de apenas 2,5%.

Pugnet et al. (2010) quando avaliaram o comportamento do $ZnAl_2O_4$ para as mesmas condições reacionais (razão molar metanol/óleo/catalisador de 2700/100/4, temperatura de 200°C e tempo reacional de 4h) na transesterificação do óleo do colza, observaram um rendimento em FAMES de aproximadamente 50%, valor este bem inferior ao apresentado pela amostra BG em estudo, cujo rendimento em biodiesel foi de 91,6%. Logo, pode-se confirmar, portanto, o grande potencial catalítico do $ZnAl_2O_4$ sintetizado por reação de combustão no processo de transesterificação do óleo de soja.

Alves et al. (2012) também sintetizaram o $ZnAl_2O_4$ por reação de combustão utilizando o combustível ureia e avaliaram sua aplicação nos processos de transesterificação metílica e etílica de óleos residuais de frituras. Os autores

observaram que as reações utilizando a rota etílica com razão molar álcool/óleo de 40/1, 10% de catalisador, tempo reacional de 2h e temperatura de 150°C, permitiam alcançar um rendimento reacional acima de 95%, além de permitir a recuperação e reutilização do catalisador por pelo menos 3 ciclos de reação sem que houvesse perda significativa na sua atividade. Logo, os autores demonstraram que o processo de transesterificação etílica em presença do catalisador heterogêneo $ZnAl_2O_4$ é uma alternativa sustentável para produzir biodiesel, uma vez que usa matérias-primas residuais e renováveis.

5 CONCLUSÕES

- O ZnAl_2O_4 foi obtido com sucesso pelo método de reação por combustão.
- O ácido cítrico foi o único combustível testado que mostrou não possuir energia potencial suficiente para a formação da fase cristalina do espinélio ZnAl_2O_4 .
- O ZnAl_2O_4 monofásico só foi possível obter utilizando a ureia como combustível e a base cerâmica como fonte de aquecimento.
- As demais amostras apresentaram além da fase majoritária de ZnAl_2O_4 , a presença de fases segregadas de ZnO e Al_2O_3 .
- As sínteses utilizando ureia levaram à obtenção de amostras com menor teor de carbono, enquanto as sínteses utilizando ácido cítrico, que se caracterizaram pela ausência de chama de combustão, apresentaram maior percentual de carbono.
- Todas as amostras apresentaram caráter morfológico com base em aglomerados constituídos de nanopartículas fortemente ligadas, porém com aspectos diferenciados em função da característica intrínseca de cada combustível e do tipo de fonte de aquecimento.
- As amostras sintetizadas com os combustíveis ácido cítrico, carbohidrazina e ureia, seja utilizando a base cerâmica ou o forno mufla como fonte de aquecimento, se caracterizaram pelo maior estado de aglomeração.
- As amostras sintetizadas apresentaram área superficial na faixa de 3,9 a 29,7 m^2/g e raio de poro em torno de 19 Å, se caracterizando como materiais mesoporosos.
- Na transesterificação metílica do óleo de soja, as amostras de ZnAl_2O_4 exerceram baixa atividade catalítica para os parâmetros brandos adotados na reação, mas com grande potencial em condições mais severas, como confirmado pela amostra BG sintetizada com glicina na base cerâmica.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar o efeito da oxidação química por meio de peróxido de hidrogênio na redução do teor de carbono residual presente nas amostras de ZnAl_2O_4 sintetizadas por reação de combustão, e assim, avaliar sua influência sobre a área superficial do aluminato, e conseqüentemente, sobre sua atividade catalítica no processo de transesterificação do óleo de soja.
- Alterar os parâmetros de reação razão molar óleo/metanol, tempo, temperatura, quantidade de catalisador e realizar um planejamento experimental para avaliar quais são as condições ótimas de reação para se obter melhores conversões.
- Realizar testes de impregnação do suporte catalítico ZnAl_2O_4 .

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIOVE. Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais. Acessado em: 14/01/2013. Disponível em: www.sustente_agronegocio_soja_br.

ALVES, C. T.; OLIVEIRA, A. S.; CARNEIRO, A. V.; SILVA, A. G., ANDRADE, H. M. C.; VIEIRA DE MELO, S. A. B.; TORRES, E. A. Transesterification of waste frying oil using a zinc aluminate catalyst. **Fuel Processing Technology**, v. 106, p. 102-107, 2013.

ALVES, C. T.; OLIVEIRA, A. S.; CARNEIRO, A. V.; SANTOS, R. C. D.; VIEIRA DE MELO, S. A. B.; ANDRADE, H. M. C.; MARQUES, F. C.; TORRES, E. A. Transesterification of waste frying oils using $ZnAl_2O_4$ as heterogeneous catalyst. **Procedia Engineering**, v. 42, p. 1928-1945, 2012.

ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Acessado em: 12/12/2012. Disponível em: <http://www.anp.gov.br>.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 482, de 23 de setembro de 1999. Acessado em 20/01/2013. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br>.

AZEVEDO, V. V. C. **Obtenção de alumina por síntese de combustão para preparação de membranas assimétricas**. 2010. Dissertação de mestrado. Pós Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande.

BALL, D. W.; HILL, J. W.; SCOTT, R. J. Fats and Oils. In: **The Basics of General, Organic, and Biological**, 1a Ed., v. 1, Chapter 17, 2011.

BARBOSA, D. C. **Metanólise e etanólise a partir de misturas de óleos vegetais**. 2009. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia. Universidade Federal de Alagoas, Maceió – AL.

BARROSO, M. N.; GOMEZ, M. F.; GAMBOA, J. A.; ARRÚA, L. A.; ABELLO, M. C. Preparation and characterization of CuZnAl catalysts by citrate gel process. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 67, p. 1583-1589, 2006.

BERENBLYUM, A. S.; DANYUSHEVSKY, V. YA.; KATSMAN, E. A.; PODOPLELOVA, T. A.; FLID, V. R. Production of engine fuels from inedible vegetable oils and fats. **Petroleum Chemistry**, v. 50, p. 305-311, 2010.

BERGER, D.; MATEI, C.; VOICU, G.; BOBARU, A. Synthesis of $La_{1-x}Sr_xMO_3$ (M = Mn, Fe, Co, Ni) nanopowders by alanine-combustion technique. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 30 (2), p. 617-622, 2010.

BRANDÃO, R. F.; QUIRINO, R. L.; MELLO, V. M.; TAVARES, A. P.; PERES, A. C.; GUINHOS, F.; RUBIM, J. C.; SUAREZ, P. A. Z. Synthesis, characterization and use of Nb_2O_5 based catalysts in producing biofuels by transesterification, esterification

and pyrolysis. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.20 (5), p.945-966, 2009.

BRASIL. MINISTÉRIO DAS MINAS E ENERGIA. O Biodiesel. Acessado em: 12/01/2011. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel.html>.

CDES. CONSELHO DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E SOCIAL. **Biodiesel: a necessidade de um novo marco regulatório** por FERRES, J. D. Acessado em: 29/09/2010. Disponível em: <http://www.cdes.gov.br/noticia/14129/biodiesel-a-necessidade-de-um-novo-marco-regulatorio.html>.

CHEMICAL LAND. Acessado em: 01/09/2010. Disponível em: <http://chemicalland21.com/specialtychem/perchem/CARBOHYDRAZIDE.htm>

CHEN, C. L. ; DONG, C. L. ; ASOKAN, K. ; CHEN, J. L. ; LIU, Y. S. ; GUO, J. -H. ; YANG, W. L. ; CHEN, Y. Y. ; HSU, F. C. ; CHANG, C. L. ; WU, M. K. Role of 3d electrons in the rapid suppression of superconductivity in the dilute V doped spinel superconductor LiTi_2O_4 . **Superconductor Science and Technology**, v. 24 (11), p. 115007-115014, 2011.

CHEN, X. Y.; MA, C.; BAO, S. P.; LI, Z. Synthesis and photoluminescence of $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ hollow nanophosphors using carbon nanospheres as hard templates. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 346, p. 8–11, 2010.

CHEN, X. Y. ; MA, C. Spherical porous $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ phosphors: PEG-assisted hydrothermal growth and photoluminescence. **Optical Materials**, v. 32, p. 415–421, 2010.

CHEN, X. Y. ; MA, C. ; ZHANG, Z. J. ; WANG, B. N. Ultrafine gahnite (ZnAl_2O_4) nanocrystals: Hydrothermal synthesis and photoluminescent properties. **Materials Science and Engineering B**, v. 151, p. 224–230, 2008.

CHOI, C.-S.; KIM, J.-W.; JEONG, C.-J.; KIM, H.; YOO, K. -P. Transesterification kinetics of palm olein oil using supercritical methanol. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 58, p. 365-370, 2011.

COSTA, A. C. F. M.; SILVA, V. J.; XIN, C. C.; VIEIRA, D. A.; CORNEJO, D. R.; KIMINAMI, R. H. G. A. Effect of urea and glycine fuels on the combustion reaction synthesis of Mn Zn. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 495, p. 503-505, 2010.

COSTA, A. C. F. M.; KIMINAMI, R. H. G. A.; MORELLI, M. R. Combustion synthesis processing of nanoceramics. In: **Handbook of nanoceramics and their based nanodevices (Synthesis and Processing)**. Ed. American Scientific Publishers, v. 1, Chapter 4, p. 375-392, 2009a.

COSTA, A. C. F. M.; DINIZ, A. P.; SILVA, V. J.; KIMINAMI, R. H. G. A.; CORNEJO, D. R.; GAMA, A. M.; REZENDE, M. C.; GAMA, L. Influence of calcination temperature on the morphology and magnetic properties of Ni–Zn ferrite applied as

an electromagnetic energy absorber. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 483 (1-2), p.563-565, 2009b.

COUTINHO, J. P.; LEAL, E.; KIMINAMI, R. H. G. A.; COSTA, A. C. F. M.; FREITAS, N. L. Síntese do catalisador cerâmico $ZnAl_2O_4$ em forno de microondas e sua caracterização. In: **54° Congresso Brasileiro de Cerâmica (CBC)**, Foz do Iguaçu-PR, v. 1, p. 1-9, 2010.

DANEU, N.; GRAMC, N. N.; REČNIK, A.; KRŽMANC, M. M.; BERNIK, S. Shock-sintering of low-voltage ZnO-based varistor ceramics with $Bi_4Ti_3O_{12}$ additions. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 33 (2), p. 335-344, 2013.

DAVAR, F.; SALAVATI-NIASARI, M. Synthesis and characterization of spinel-type zinc aluminate nanoparticles by a modified sol-gel method using new precursor. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 509, p. 2487-2492, 2011.

DURRANI, S. K.; HUSSAIN, S. Z.; SAEED, K.; KHAN, Y.; ARIF, M.; AHMED, N. Hydrothermal synthesis and characterization of nanosized transition metal chromite spinels. *Turkish Journal of Chemistry*, v. 36, p. 111-120, 2012.

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Acessado em: 16/07/2012. Disponível em: <http://www.cnpso.embrapa.br>.

ESCARDINO, A.; AMOROS, J. L.; GOZALBO, A.; ORTS, M. J.; MORENO, A. Gahnite devitrification in ceramic frits: mechanism and process kinetics. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 83, p. 2938-2944, 2000.

FAN, G.; WANG, J.; LI, F. Synthesis of high-surface-area micro/mesoporous $ZnAl_2O_4$ catalyst support and application in selective hydrogenation of o-chloronitrobenzene. *Catalysis Communications*, v. 15, p. 113-117, 2011.

FARHADI, S.; PANAHANDHJOO, S. Spinel-type zinc 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.

FARIA, E. A.; MARQUES, J. S.; DIAS, I. M.; ANDRADE, R. D. A.; SUAREZ, P. A. Z.; PRADO, A. G. S. Nanosized and reusable SiO_2/ZrO_2 catalyst for highly efficient biodiesel production by soybean transesterification. *Journal of Brazilian Chemical Society*, v. 20, p. 1732-1737, 2009.

FAUTEUX-LEFEBVRE, C.; ABATZOGLOU, N.; BLANCHARD, J.; GITZHOFER, F. Steam reforming of liquid hydrocarbons over nickel-alumina spinel catalyst. *Journal of Power Sources*, v. 195, p. 3275-3283, 2010.

FEITOSA, A. C. **Síntese e caracterização do $ZnAl_2O_4$ impregnado com CuO e KI para obtenção de biodiesel**. 2012. 121f. Dissertação de Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais – Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande.

FERNÁNDEZ-OSORIO, A.; PINEDA-VILLANUEVA, E.; CHÁVEZ-FERNÁNDEZ, J., Synthesis of nanosized $(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x)\text{Al}_2\text{O}_4$ spinels: New pink ceramic pigments. **Materials Research Bulletin**, v. 47, p. 445–452, 2012.

FILIPEK, E.; DABROWSKA, G. Unknown thermal properties of ZnSb_2O_6 and $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ compounds. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 94 (1), p. 195-201, 2008.

FOLETTI, E. L.; BATTISTON, S.; SIMÕES, J. M.; BASSACO, M. M.; PEREIRA, L. S. F.; FLORES, É. M. M.; MÜLLER, E. Synthesis of ZnAl_2O_4 nanoparticles by different routes and the effect of its pore size on the photocatalytic process. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 163, p. 29-33, 2012.

FUMO, D. A. **Cimentos em betões refratários LCC e ULCC: Síntese mecanismos de hidratação e interação com os microenchedores**. 1997. 157f. Tese de Doutorado em Ciências e Engenharia Cerâmica – Departamento de Engenharia Cerâmica e Vidro, Universidade de Aveiro, Portugal.

FUMO, D. A.; MORELLI, M. R.; SEGADÃES, A. Combustion synthesis of calcium aluminates. **Materials Research Bulletin**, v. 31, p. 1243-1255, 1996.

FU, Y. P.; LIN, C. H. Microwave-induced combustion synthesis of $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5-x}\text{Mg}_x\text{O}_4$ powder and their characterization. **Journal of Applied Physics**, v. 105, p. 07A505-07A508, 2009.

GALETTI, A. E.; GOMEZ, M. F.; ARRÚA, L. A.; CRISTINA ABELLO M. Ni catalysts supported on modified ZnAl_2O_4 for ethanol steam reforming. **Applied Catalysis A: General**, 380, p. 40–47, 2010.

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 spinels by the polymeric precursors method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 483, p. 453–455, 2009.

GANGULI, D. Sol-gel derived powders and bulk ceramics. In: **Handbook of Sol-Gel Science and Technology: Processing Characterization and Applications**. Edited by S. Sakka. Kluwer Academic Publishers, EUA, v. 1, 2005.

GARCIA, R. **Combustíveis e Combustão Industrial**. 1a Ed., Ed. Interciência, Rio de Janeiro, 2002.

GERIS, R.; SANTOS, N. A. C.; AMARAL, B. A.; MAIA, I. S.; CASTRO, V. D.; CARVALHO, J. R. M. Biodiesel de soja - reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica. **Química Nova**, v. 30 (5), p. 1369-1373, 2007.

GHOSH, S. K.; PRAKASH, A.; DATTA, S.; ROY, S. K.; BASU, D. Effect of fuel characteristics on synthesis of calcium hydroxyapatite by solution combustion route. **Bulletin of Materials Science**, v. 33 (1), p. 7–16, 2010.



GIANNAKAS, A. E.; LADAVOS, A. K.; ARMATAS, G. S.; POMONIS, P. J. Surface properties, textural features and catalytic performance for NO + CO abatement of spinels MAl_2O_4 ($M = Mg, Co$ and Zn) developed by reverse and bicontinuous microemulsion method. **Applied Surface Science**, v. 253, p. 6969–6979, 2007.

GIANNAKAS, A. E.; LADAVOS, A. K.; ARMATAS, G. S.; PETRAKIS, D. E.; POMONIS, P. J. Effect of composition on the conductivity of CTAB–butanol–octane–nitrate salts ($Al(NO_3)_3 + Zn(NO_3)_2$) microemulsions and on the surface and textural properties of resulting spinels $ZnAl_2O_4$. **Applied Surface Science**, v. 252, p. 2159–2170, 2006.

GLASSMAN, I.; YETTER, R. A. **Combustion**, 4a Ed., Academic Press, San Diego, CA, 2008.

GONZÁLEZ-CORTÉS, S. L.; IMBERT, F. E. Fundamentals, properties and applications of solid catalysts prepared by solution combustion synthesis (SCS). **Applied Catalysis A: General**, v. 452, p. 117–131, 2013.

GONZALEZ, W. A.; MACHADO, C. R.; BARRETO, E. J. F.; DALL'OGGIO, E. L.; CORREIA, J. C.; BORGES, L. E. P. et al. **Biodiesel e Óleo Vegetal in Natura**. Soluções Energéticas para a Amazônia. 1a Ed., Brasília, Ministério de Minas e Energia, 2008.

GÖTSCHEL, I.; HAYASHI, Y.; KAKIMOTO, K.; ROOSEN, A. Tape casting of Al_2O_3 , MgO , and $MgAl_2O_4$ for the manufacture of multilayer composites for refractory applications. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 9 (2), p. 329–340, 2012.

GOUVEIA, D. S.; SOLEDADE, L. E. B.; PASKOCIMAS, C. A.; LONGO, E.; SOUZA, A. G.; SANTOS, I. M. G. Color and structural analysis of $Co_xZn_{7-x}Sb_2O_{12}$ pigments. **Materials Research Bulletin**, v. 41, p. 2049–2056, 2006.

GRABOWSKA, J.; KUMAR, R. T. R.; MCGLYNN, E.; NANDA, K. K.; NEWCOMB, S. B.; MCNALLY, P. J.; O'REILLY, L.; MOSNIER, J. -P.; HENRY, M. O. Growth and characterisation of epitaxially ordered zinc aluminate domains on c-sapphire. **Thin Solid Films**, v. 516, p. 1725–1735, 2008.

GRABOWSKA, J.; NANDA, K. K.; KUMAR, R. T. R.; MOSNIER, J. P.; HENRY, M. O.; NEWCOMB, S. B.; MCNALLY, P.; O'REILLY, L.; LU, X.; MCGLYNN, E. Self-organized $ZnAl_2O_4$ nanostructures grown on c-sapphire. **Superlattices and Microstructures**, v. 42, p. 327–332, 2007.

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

GUTIÉRREZ-ROSALES, F. History And Principles Of Flavor Analysis. In: **Handbook of Fruit and Vegetable Flavors**. Edited by Y. H. Hui, John Wiley & Sons Inc. Chapter 10, p. 162–163, 2010.

HERMANSON, G. T. **Bioconjugate Techniques**, 2nd Ed., Academic Press, New York, EUA, 2008.

HIDALGO, F. J.; ZAMORA, R. Fats: Physical Properties. In: **Handbook of Food Science, Technology, and Engineering**, Edited by Yiu H. Hui, CRC Press, v. 1, Chapter 9, 2006.

HOU, Y. H.; ZHAO, Y. J.; LIU, Z. W.; YU, H. Y.; ZHONG, X. C.; QIU, W. Q.; ZENG, D. C.; WEN, L. S. Structural, electronic and magnetic properties of partially inverse spinel CoFe_2O_4 : a first-principles study. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 43, p. 445003-445010, 2010.

HU, J.; CHEN, L.; RICHARDS, R. Properties, synthesis and applications of highly dispersed metal oxide catalysts, In: **Metal Oxide Catalysts**, edited by S.D. Jackson and J.S.J. Hargreaves, Ed. Wiley, New York, v. 1, Chapter 16, p. 613-663, 2009.

HWANG, C. -C.; TSAI, J. -S.; HUANG, T. -H. Combustion synthesis of Ni-Zn ferrite by using glycine and metal nitrates-investigations of precursor homogeneity, product reproducibility, and reaction mechanism. **Materials Chemistry and Physics**, v. 93, p. 330-336, 2005a.

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**, v. 178, p. 382-389, 2005b.

HWANG, C. -C.; WU, T. -Y.; WAN, J.; TSAI, J. -S. Development of a novel combustion synthesis method for synthesizing of ceramic oxide powders. **Materials Science and Engineering B**, v.111, p. 49-56, 2004.

IANOS, R.; LAZAU, R.; LAZAU, I.; PACURARIU, C. Chemical oxidation of residual carbon from ZnAl_2O_4 powders prepared by combustion synthesis. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 32, p. 1605-1611, 2012.

IBGE. **Sistema IBGE de Recuperação Automática - SIDRA**: Banco de Dados Agregados: tabela 1618: área plantada, área colhida e produção, por ano da safra e produto. [Rio de Janeiro, 2012]. Acesso em: 14/12/2012. Disponível em: <http://www.sidra.ibge.gov.br/bda/tabela/protabl.asp?c=1612&z=t&o=11&i=P>

ILGEN, O. Dolomite as a heterogeneous catalyst for transesterification of canola oil. **Fuel Processing Technology**, v. 92, p. 452-455, 2011.

INCROPERA, F. P.; DeWITT, D. P.; BERGMAN, T. L.; LAVINE, A. S. **Fundamentos de Transferência de Calor e Massa**, 6a Ed., LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora, Rio de Janeiro, 2011.

ISTADI, I.; PRAMUDONO, B.; SUHERMAN, S.; PRIYANT, S. Potential of $\text{LiNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst for heterogeneous transesterification of palm oil to biodiesel. **Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis**, v. 5 (1), p. 51-56, 2010.

IUPAC, **International Union of Pure and Applied Chemistry**, Handbook, v. 2, n° 2, 1976.

IVAKIN, YU. D.; DANCHEVSKAYA, M. N.; MURAVIEVA, G. P.; KREISBERG, V. A. Synthesis of Eu-doped garnite in water and water-ammoniac fluids. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 42, p. 425–429, 2007.

JAIN, S. R.; ADIGA, K. C.; PAI VERNEKER, V. A new approach to thermo chemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixture. **Combustion and Flame**, v.40, p. 71-79, 1981.

KAHL, T.; SCHRÖDER, K. -W.; LAWRENCE, F. R.; MARSHALL, W. J.; HÖKE, H.; JÄCKH, R. Aniline, In: **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, 7th Ed., v.40, Wiley-VCH, 2011.

KENT, J. A. **Kent and Riegel's Handbook of Industrial Chemistry and Biotechnology**, 11st Ed., v. 1 e 2, Springer Science, New York, EUA, 2007.

KHALEDI, A. G.; AFSHAR, S.; JAHROMI, H. S. Improving ZnAl₂O₄ structure by using chelating agents. **Materials Chemistry and Physics**, v. 135 (2-3), p.855-862, 2012.

KHANDEKAR, M. S.; KAMBALE, R. C.; LATTHE, S. S.; PATIL, J. Y.; SHAIKH, P. A.; HUR, N.; SURYAVANSHI, S. S. Role of fuels on intrinsic and extrinsic properties of CoFe₂O₄ synthesized by combustion method. **Materials Letters**, v. 65, p. 2972-2974, 2011.

KIMINAMI, R. H. A. G. Combustion synthesis of nanopowder ceramic powder. **KONA Powder and Particle**, v. 19, p.156-165, 2001.

KIMINAMI, R. H. G. A.; FOLZ, D. C.; CLARCK, D. E. Microwave synthesis of alumina powders. **Ceramic Bulletin**, v.70, n. 3, p.63-67, 2000.

KLUNG, H.; ALEXANDER, L. **X-Ray Diffraction Procedures**, Wiley, New York, EUA, p. 491, 1962.

KNIGHT, R. D. Trabalho, Calor e a Primeira Lei da Termodinâmica. In: **Física: Uma Abordagem Estratégica**, 2a Ed., Bookman Companhia, Artmed, Brasil, 2009.

KUMAR, K.; RAMAMOORTHY, K.; KOINKAR, P.; CHANDRAMOHAN, R.; SANKARANARAYANAN, K. A novel way of modifying nano grain size by solution concentration in the growth of ZnAl₂O₄ thin films. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 9, p. 331-335, 2007.

KUMAR, K.; RAMAMOORTHY, K.; KOINKAR, P. M.; CHANDRAMOHAN, R.; SANKARANARAYANAN, K. A novel in situ synthesis and growth of ZnAl₂O₄ thin films. **Journal of Crystal Growth**, v. 289, p. 405–407, 2006.

KUMAR, R. T.; SURESH, P.; SELVAM, N. C. S.; KENNEDY, L. J.; VIJAYA, J. J. Comparative study of nano copper aluminate spinel prepared by sol-gel and

modified sol-gel techniques: Structural, electrical, optical and catalytic studies. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 522, p. 39-45, 2012a.

KUMAR, M.; SESHAGIRI, T. K.; MOHAPATRA, M.; NATARAJAN, V.; GODBOLE, S. V. Synthesis, characterization and studies of radiative properties on Eu^{3+} -doped ZnAl_2O_4 . **Journal of Luminescence**, v. 132, p. 2810-2816, 2012b.

KURAJICA, S.; TKALCEC, E.; GRZETA, B.; IVEKOVIC, D.; MANDIC, V.; POPOVIC, J.; KRANZELIC, D. Evolution of structural and optical properties in the course of thermal evolution of sol-gel derived cobalt-doped gahnite. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, p. 3223-3228, 2011.

LAKSHMINARAYANA, G.; WONDRAKZEK, L. Photoluminescence and energy transfer in $\text{Tb}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ co-doped ZnAl_2O_4 glass ceramics. **Journal of Solid State Chemistry**, v.184, p. 1931-1938, 2011.

LANGE, F. F. Sinterability of agglomerated powders. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 67 (2), p. 83-89, 1984.

LEAL, E. **Desenvolvimento de catalisadores de NiAl_2O_4 por reação de combustão para reforma a vapor de metano.** 2009. 154f. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande-PB.

LEAL, E.; DANTAS, B. B.; NEIVA, L. S.; KIMINAMI, R. H. G. A.; COSTA, A. C. F. M. Synthesis of ZnAl_2O_4 catalytic support by combustion reaction using different fuels. **Materials Science Forum**, v. 727 – 728, p. 1260-1265, 2012.

LEAL, E.; COSTA, A. C. F. M.; FREITAS, N. L.; LIRA, H. L.; KIMINAMI, R. H. G. A.; GAMA, L. NiAl_2O_4 catalysts prepared by combustion reaction using glycine as fuel. **Materials Research Bulletin**, v. 46 (9), p. 1409-1413, 2011.

LEAL, E.; NEIVA, L. S.; SOUSA, J. -P. L. M. L.; ARGOLO, F.; ANDRADE, H. M. C.; COSTA, A. C. F. M.; GAMA, L. Evaluation of glycine excess over NiAl_2O_4 catalysts prepared by combustion reaction for steam methane reforming. **Materials Science Forum**, v. 660-661, p. 916-921, 2010.

LEÃO, L. S. **Estudo empírico e cinético da esterificação de ácidos graxos saturados sobre o ácido nióbio.** 2009. 84f. Dissertação de Mestrado, Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

LEE, J. -S.; SAKA, S. Biodiesel production by heterogeneous catalysts and supercritical technologies. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 7191-7200, 2010.

LEI, W.; LU, W. -Z.; WANG, X. -C.; WAN, S. Synthesis of $(1-x)\text{ZnAl}_2\text{O}_4-x\text{TiO}_2$ microwave dielectric ceramics by molten-salt process. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 508, p. 507-511, 2010.

LI, X.; ZHU, Z.; ZHAO, Q.; WANG, L. Photocatalytic degradation of gaseous toluene over ZnAl_2O_4 prepared by different methods: A comparative study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, p. 2089-2096, 2011.

LI, Z.; ZHANG, S.; LEE, W. E. Molten salt synthesis of zinc aluminate powder. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, p. 3407-3412, 2007.

LIDE, D. R., **CRC Handbook of Chemistry and Physics**, 89th Ed., CRC Press, Florida, USA, 2009.

LIMA, M. S.; SOUSA, J. -P. L. M. L.; VIEIRA, D. A.; LIRA, H. L.; SASAKI, J. M.; COSTA, A. C. F. M. Morphologic and structural characterization of the CoFe_2O_4 synthesized by combustion reaction. **Journal Materials Science Forum**, p. 904-909, 2010.

LOUKILI, H.; ALAMI-YOUNSSI, S.; ALBIZANE, A.; BENNAZHA, J.; BOUHRIA, M.; PERSIN, M.; LARBOT, A. Investigation of performance of a low ZnAl_2O_4 - TiO_2 ultrafiltration membrane in relation with speciation and membrane solutes interactions. **Separation and Purification Technology**, v. 59, p. 134-140, 2008.

MA, C.; CHEN, X. Y.; BAO, S. P. Generalized synthesis of 1-D nanoporous aluminates by using a sacrificial template especially evidenced in case of $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ phosphors. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 129, p. 37-41, 2010.

MAGHSOUDI, I.; SHOKROLLAHI, H.; HADIANFARD, M. J.; AMIGHIAN, J. Synthesis and characterization of $\text{NiAl}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ magnetic spinel ferrites produced by conventional method. **Powder Technology**, v. 235, p. 110-114, 2013.

MEESSEN, J. H. Urea. In: **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, Wiley-VCH, v. 37, p. 657-695, 2012.

MELO, P. S.; SILVA, J. F.; GAMA, L.; BARROS, B. S.; JÚNIOR, S. A.; KIMINAMI, R. H. G. A.; COSTA, A. C. F. M. Fotoluminescência por Up-Conversion de ZnAl_2O_4 co-dopado com $\text{Yb}^{+3}:\text{Er}^{+3}$. In: **51° Congresso Brasileiro de Cerâmica (CBC)**, Salvador-BA, v. 1, p. 1-13, 2007.

MENON, S.; DHABEKAR, B.; ALAGU RAJA, E.; MORE, S. P.; GUNDU RAO, T. K.; KHER, R. K. TSL, OSL and ESR studies in $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Tb}$ phosphor. **Journal of Luminescence**, v. 128, p. 1673-1678, 2008.

MIERCZYNSKI, P.; MANIECKI, T. P.; CHALUPKA, K.; MANIUKIEWICZ, W.; JOZWIAK, W. K. $\text{Cu}/\text{Zn}_x\text{Al}_y\text{O}_z$ supported catalysts ($\text{ZnO}:\text{Al}_2\text{O}_3 = 1, 2, 4$) for methanol synthesis. **Catalysis Today**, v. 176, p. 21-27, 2011.

MINDRU, I.; MARINESCU, G.; GINGASU, D.; PATRON, L.; DIAMANDESCU, L.; GHICA, C.; MIRONOV, B. Doped aluminium based spinels synthesized by a soft chemistry method. **Materials Science and Engineering B**, v. 170, p. 99-106, 2010.

MISSÃO, M. R. Soja: origem, classificação, utilização e uma visão abrangente do mercado. **Maringá Management: Revista de Ciências Empresariais**, v. 3 (1), p. 7-15, 2006.

MOURA, K. R. M. **Otimização do processo de Produção de biodiesel metílico do sebo bovino aplicado um deliamento composto central rotacional (DCCR) e a avaliação da estabilidade térmica**. 2008. 126f. Tese de Doutorado, Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba.

MOURÃO, H. A. J. L.; MENDONÇA, V. R.; MALAGUTTI, A. R.; RIBEIRO, C. Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. **Química Nova**, v. 32, n. 08, p. 2181-2190, 2009.

NETO, P. C.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. Produção de biocombustível alternative ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Química Nova**, v. 23 (4), 2000.

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.

NILSSON, M.; JANSSON, K.; JOZSA, P.; PETTERSSON, L. J. Catalytic properties of Pd supported on ZnO/ZnAl₂O₄/Al₂O₃ mixtures in dimethyl ether autothermal reforming. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 86, p. 18-26, 2009.

NUERNBERG, G. D. B.; FOLETTI, E. L.; CAMPOS, C. E. M; FAJARDO, H. V.; CARREÑO, N. L. V.; PROBST, L. F. D. Direct decomposition of methane over Ni catalyst supported in magnesium aluminate. **Journal of Power Sources**, v. 208, p. 409-414, 2012.

O'BRIEN, R. D. **Fats and Oils: Formulating and Processing for Applications**. 3rd Ed., CRC Press, Taylor & Francis Group, 2009.

OKAL, J.; ZAWADZKI, M. Combustion of propane over novel zinc aluminate-supported ruthenium catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 105, p. 182-190, 2011.

OLIVARES-CARRILLO, P.; QUESADA-MEDINA, J. Thermal decomposition of fatty acid chains during the supercritical metanol transesterification of soybean oil to biodiesel. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 72, p. 52-58, 2012.

PARK, Y. -M.; LEE, J. Y.; CHUNG, S. -H.; PARK, I. S.; LEE, S. -Y.; KIM, D. -K.; LEE, J. -S.; LEE, K. -Y. Esterification of used vegetable oils using the heterogeneous WO₃/ZrO₂ catalyst for production of biodiesel. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 59-61, 2010.

PARYA, T. K.; BHATTACHARYYA, R. K.; BANERJEE, S.; ADHIKARI, U. B. Co-precipitated ZnAl₂O₄ spinel precursor as potential sintering aid for pure alumina system. **Ceramics International**, v. 36, p. 1211-1215, 2010.

PATIL, K. C.; HEGDE, M. S.; RATTAN, Tanu; ARUNA, S. T. **Chemistry of Nanocrystalline Oxide Materials: Combustion Synthesis, Properties and Applications**. Ed. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore, 2008.

PENG, C.; LI, G.; GENG, D.; SHANG, M.; HOU, Z.; LIN, J. Fabrication and luminescence properties of one-dimensional ZnAl_2O_4 and $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{A}^{3+}$ (A = Cr, Eu, Tb) microfibers by electrospinning method. **Materials Research Bulletin**, v. 47, p. 3592-3599, 2012.

PENNISTON, K. L.; NAKADA, S. Y.; HOLMES, R. P.; ASSIMOS, D. G. Quantitative assessment of citric acid in lemon juice, lime juice, and commercially-available fruit juice products. **Journal of Endourology**, v. 22(3), p. 567-570, 2008.

PHAN, N. T. S.; JONES, C. W. Highly accessible catalytic sites on recyclable organosilane-functionalized magnetic nanoparticles: An alternative to functionalized porous silica catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 253, p.123-131, 2006.

PHANI, A. R.; PASSACANTANDO, M.; SANTUCCI, S. Synthesis and characterization of zinc aluminate oxide thin films by sol-gel technique. **Materials Chemistry and Physics**, v. 68, p. 66-71, 2001.

PILATE, S. S.; KUMAR, V.; NAGPURE, I. M.; NTWAEABORWA, O. M.; SWART, H. C. Luminescence characterization and electron beam induced chemical changes on the surface of $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ nanocrystalline phosphor. **Applied Surface Science**, v. 257, p. 3298-3306, 2011.

POPOVIC, J.; GRZETA, B.; RAKVIN, B.; TKALCEC, E.; VRANKIC, M.; KURAJICA, S. Partial inverse spinel structure of manganese-doped gahnite: XRD and EPR spectroscopy studies. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, p. 8487-8492, 2011.

PORTAL BIODIESEL BR. Acessado em: 28/07/2012. Disponível em: www.biodieselbr.com/biodiesel/historia/biodiesel-historia.htm
www.biodieselbr.com/plantas/mamona/estudos-mamona-biodiesel.htm

PRAJAPATI, H. N.; DALRYMPLE, D. M.; SERAJUDDIN, A. T. A comparative evaluation of mono-, di- and triglyceride of medium chain fatty acids by lipid/surfactant/water phase diagram, solubility determination and dispersion testing for application in pharmaceutical dosage form development. **Pharmaceutical Research**, v. 29(1), p. 285-305, 2012.

PUGNET, V.; MAURY, S.; COUPARD, V.; DANDEU, A.; QUOINEAUD, A. -A.; BONNEAU, J.-L.; TICHIT, D. Stability, activity and selectivity study of a zinc aluminate heterogeneous catalyst for the transesterification of vegetable oil in batch reactor. **Applied Catalysis A: General**, v. 374, p. 71-78, 2010.

QIAO, Y.; LI, S. -R.; YU, Y.; CHEN, C. -H. Synthesis and electrochemical properties of high performance yolk-structured LiMn_2O_4 microspheres for lithium ion batteries. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, p. 860-867, 2013.

QIVASTAR INC., Ridgecrest, CA, and Hugest Space and Communication Co., El Segundo, CA, **U.S. Patent 5,820,669**, October 13, 1998.

QUENTIN, A.; MONNET, I.; GOSSET, D.; LEFRANÇOIS, B.; BOUFFARD, S. Amorphisation of $ZnAl_2O_4$ spinel under heavy ion irradiation. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 267, p. 980–982, 2009.

QUINTANA-SOLÓRZANO, R.; VALENTE, J. S.; HERNÁNDEZ-BELTRÁN, F. J.; CASTILLO-ARAIZA C. O. Zinc-aluminates for an in situ sulfur reduction in cracked gasoline. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 81, p. 1–13, 2008.

RAIGOZA, C. F. V.; EIRAS, J. A.; GARCIA, D.; KIMINAMI, R. H. G. A. Combustion synthesis of PZN-10PT nanopowders. **International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis**, v. 21, p. 11-18, 2012.

RASOULI, S.; MOEEN, S. J., Combustion synthesis of co-doped zinc oxide nanoparticles using mixture of citric acid-glycine fuels. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, p. 1915-1919, 2011.

RATHMANN, R.; BENEDETTI, O.; PLÁ, J. A.; PADULA, A. D. Biodiesel: Uma alternativa estratégica na matriz energética brasileira?, 2005. Disponível em: <http://www.biodiesel.gov.br/docs/ArtigoBiodieselGINCOB-UFRGS.pdf>.

REED, J. S. Density, Pore Structure, and Specific Surface Area. In: **Principles of Ceramics Processing**, 2nd Ed., Wiley-Interscience, New York, EUA, Chapter 8, p.127, 1995.

ROPP, R. C. **Encyclopedia of the Alkaline Earth Compounds**, 1st Ed., Elsevier Science Ltd. Spain, 2013.

ROSE, J. W.; COOPER, J. R. **Technical Data on Fuel**, 7th Ed., British National Committee, World Energy Conference, London, v. 5, p. 246-343, 1977.

SALEM, S.; JAZAYERI, S. H.; BONDIOLI, F.; ALLAHVERDI, A.; SHIRVANI, M.; FERRARI, A. M. $CoAl_2O_4$ nano pigment obtained by combustion synthesis. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 9 (5), p. 968-978, 2012.

SANTOS, C. C. L. **Efeito do teor de cobalto na cor de espinélios $Zn_{2-x}Co_xTiO_4$** . 2008. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa-PB.

SANTOS, P. T. A. **Funcionalização de nanopartículas de $ZnAl_2O_4$ com diferentes dopantes e co-dopantes visando o desenvolvimento de marcadores luminescentes**. 2011. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, Universidade Federal de Campina Grande.

SEBRAE. Cartilha Sebrae Biodiesel. 2008. Acessado em: 23/11/2010. Disponível em: www.biodiesel.gov.br/docs/Cartilha_Sebrae.pdf.

SHIOYAMA, T. K. Alcohol dehydration employing a zinc aluminate catalyst, **U.S. Patent 4,260,845**, 1981.

SHIN, H. -Y.; AN, S. -H; SHEIKH, R.; PARK, Y. H.; BAE, S. -Y. Transesterification of used vegetable oils with a Cs-doped heteropolyacid catalyst in supercritical methanol. **Fuel**, v. 96, p. 572-578, 2012.

SIDDIQUAH, M. R. **Effect of doping of various metal cations on structural, electrical and magnetic properties of nano cobalt ferrites**. 2008. Doctor of Philosophy in Physical Chemistry. Department of Chemistry. Quaid-I-Azam University, Islamabad.

SIMONETTI, E. A. N.; CORTEZ, G. G. Transesterification of soybean oil with ethanol using heterogeneous catalysts based on hydrotalcites. **Energy and Environment Research**, v. 3 (1), p. 63-70, 2013.

SINGH, G. **The Soybean: Botany, Production and Uses**. CAB International, London, UK, 2010.

SINGH, V.; KUMAR RAI, V.; VENKATRAMU, V.; CHAKRADHAR, R. P. S.; HWAN KIM, S. Infrared emissions in $\text{MgSrAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Er}^{3+}$ phosphor co-doped with $\text{Yb}^{3+}/\text{Ba}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ obtained by solution combustion route. **Journal of Luminescence**, v. 134, p.396-400, 2013.

SINGH, V.; CHAKRADHAR, R. P. S.; RAO, J. L.; KIM, D. -K. Characterization, EPR and luminescence studies of $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ phosphors. **Journal of Luminescence**, v. 128, p. 394-402, 2008.

SINGH, V.; NATARAJAN, V.; ZHU, J. -J. Studies on Eu doped Ba and Zn aluminate phosphors prepared by combustion synthesis. **Optical Materials**, v. 29, p. 1447-1451, 2007.

SONG, X.; ZHENG, S.; ZHANG, J.; LI, W.; CHEN, Q.; CAO, B. Synthesis of monodispersed ZnAl_2O_4 nanoparticles and their tribology properties as lubricant additives. **Materials Research**, v. 47, p. 4305-4310, 2012.

SREEJA, V.; SMITHA, T. S.; NAND, D.; AJITHKUMAR, T. G.; JOY, P. A. Size dependent coordination behavior and cation distribution in MgAl_2O_4 nanoparticles from ^{27}Al solid state NMR studies. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112 (38), p. 14737-14744, 2008.

STASZAK, W.; ZAWADZKI, 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.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais e insumos químicos: Algumas aplicações da catálise na oleoquímica. **Química Nova**, v. 30, n. 3, 2007a.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P. 70º aniversário do biodiesel em 2007: Evolução histórica e situação atual no Brasil. São Paulo. **Química Nova**, v.30, n.8, 2007b.

SUN, J.; YU, B.; CURAN, P.; LIU, S. -Q. Lipase-catalysed transesterification of coconut oil with alcohols in a solvent-free system. **Food Chemistry**, v. 134, p. 89-94, 2012.

TANG, S.; WANG, L.; ZHANG, Y.; LI, S.; TIAN, S.; WANG, B. Study on preparation of Ca/Al/Fe₃O₄ magnetic composite solid catalyst and its application in biodiesel transesterification. **Fuel Processing Technology**, v. 95, p. 84-89, 2012.

TIAN, X.; WAN, L.; PAN, K.; TIAN, C.; FU, H.; SHI, K. Facile synthesis of mesoporous ZnAl₂O₄ thin films through the evaporation-induced self-assembly method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 488, p. 320-324, 2009.

TONIOLO, J. C.; LIMA, M. D.; TAKIMI, A. S.; BERGMANN, C. P. Synthesis of alumina powders by the glycine-nitrate combustion process. **Materials Research Bulletin**, v. 40, p. 561-571, 2005.

TSAI, M. -T.; CHANG, Y. -S.; HUANG, I. -B.; PAN, B. -Y. Luminescent and structural properties of manganese-doped zinc aluminate spinel nanocrystals. **Ceramics International**, v. 39 (4), p. 3691-3697, 2013.

TSAI, M. -T.; CHEN, Y. -X.; TSAI, P. -J.; WANG, Y. -K. Photoluminescence of Manganese-doped ZnAl₂O₄ nanophosphors. **Thin Solid Films**, v. 518, p. e9-e11, 2010.

USITC. UNITED STATES INTERNATIONAL TRADE COMMISSION. **Glycine From India**. Investigation No. 731-TA-1111 (Final), Publication No. 3997, Washington, DC 20436, 2008.

VAGIA, E. C.; LEMONIDOU, A. A. Hydrogen production via steam reforming of bio-oil components over calcium aluminate supported nickel and noble metal catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 351, p. 111-121, 2008.

VARGAS, D. A.; MEDINA, J. V. **Citric Acid: Synthesis, Properties and Applications**. 1st Ed., Biochemistry Research Trends. 2012.

VASUDEVAN, D. M.; SREEKUMARI, S.; VAIDYANATHAN, K. **Textbook of Biochemistry for Medical Students**, 6th Ed., Jaypee Brothers Medical Publishers, New Delhi, 2011.

VERZIU, M.; COMAN, S. M.; RICHARDS, R.; PARVULESCU, V. I. Transesterification of vegetable oils over CaO catalysts. **Catalysis Today**, v. 167, p. 64-70, 2011.

VESELÝ, D.; KALEDOVA A. Anticorrosion efficiency of Zn_xMg_yAl₂O₄ core-shell spinels in organic coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 62, p. 5-20, 2008.

VISINESCU, D.; PARASCHIV, C.; IANCULESCU, A.; JURCA, B.; VASILE, B.; CARP, O. The environmentally benign synthesis of nanosized $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ blue pigments. *Dyes and Pigments*, v. 87, p. 125-131, 2010.

VU, B. K.; SONG, M. B.; AHN, I. Y.; SUH, Y. -W.; SUH, D. J.; KIM, W. -I.; KOH, H. -L.; CHOI, Y. G.; SHIN, E. W. Pt-Sn alloy phases and coke mobility over Pt-Sn/ Al_2O_3 and Pt-Sn/ ZnAl_2O_4 catalysts for propane dehydrogenation. *Applied Catalysis A: General*, v. 400, p. 25-33, 2011.

WALERCZYK, W.; ZAWADZKI, M. Structural and catalytic properties of Pt/ ZnAl_2O_4 as catalyst for VOC total oxidation. *Catalysis Today*, v. 176, p. 159-162, 2011.

WALERCZYK, W.; ZAWADZKI, M.; OKAL, J. Characterization of the metallic phase in nanocrystalline ZnAl_2O_4 -supported Pt catalysts. *Applied Surface Science*, v. 257, p. 2394-2400, 2011.

WALKER, D.W. Zinc aluminate prepared using an alumina hydrate, **U.S. Patent 4,370,310**, 1983.

WANG, L.; YANG, W.; WANG, J.; EVANS, D. G. New nanocomposite polymer electrolyte comprising nanosized ZnAl_2O_4 with a mesopore network and PEO-LiClO₄. *Solid State Ionics*, v. 180, p. 392-397, 2009.

WANG, S. F.; GU, F.; LÜ, M. K.; CHENG, X. F.; ZOU, W. G.; ZHOU, G. J.; WANG, S. M.; ZHOU, Y. Y. Synthesis and photoluminescence characteristics of Dy³⁺-doped ZnAl_2O_4 nanocrystals via a combustion process. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 394, p. 255-258, 2005.

WANG, X.; ZHANG, M.; DING, H.; LI, H.; SUN, Z. Low-voltage cathodoluminescence properties of green-emitting $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ nanophosphors for field emission display. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 509, p. 6317-6320, 2011.

WEI, L.; XIANLUO, H.; YONGMING, S.; YUNHUI, H. Electrospun porous ZnCo_2O_4 nanotubes as high-performance anode material for lithium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry*, v. 22 (18), p.8916-8921, 2012.

WEI, X.; CHEN, D. Synthesis and characterization of nanosized zinc aluminate spinel by sol-gel technique. *Materials Letters*, v. 60, p. 823-827, 2006.

WU, J. -M.; LU, W. -Z.; LEI, W.; HE, J. -P.; WANG, J. Effects of aqueous gel casting and dry pressing on the sinterability and microwave dielectric properties of ZnAl_2O_4 -based ceramics. *Ceramics International*, v. 37, p. 481-486, 2011.

YAAKOB, Z.; PADIKKAPARAMBIL, S.; BINITHA, N.; RESMI, R.; SYRAJA, V. Transesterification of ethylacetate over $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ solid catalyst. *Chemical Engineering Transactions*, v. 24, p. 103-108, 2011.

YANMIN, D.; XINGQUAN, C.; CHUNXIANG, Z.; TIANSHENG, Z. Synthesis of methyl propyl carbonate via gas-phase transesterification over $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 331, p. 125-129, 2010.

YAZDANBAKHS, M.; KHOSRAVI, I.; MASHHOORI, M.-S.; RAHIMIZADEH, M.; SHIRI, A.; BAKAVOLI, M. Synthesis, characterization and application of nano-sized Co_2CrO_4 spinel catalyst for selective oxidation of sulfides to sulfoxides. **Materials Research Bulletin**, v. 47 (2), p. 413-418, 2012.

YUE, H. Y.; YU, Z. M.; GUO, E. J.; WANG, L. P.; SUN, F. L. Tensile properties and fracture mechanisms of ZnO and ZnAl_2O_4 -coated $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ whisker reinforced aluminum composites. **Materials Characterization**, v. 61, p. 542 – 547, 2010.

ZABETI, M.; DAUD, W. M. A. W.; AROUA, M. K. Activity of solid catalysts for biodiesel production: A review. **Fuel Processing Technology**, v. 90, p. 770-777, 2009.

ZAWADZKI, M. Pd and ZnAl_2O_4 nanoparticles prepared by microwave-solvothermal method as catalyst precursors. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 439, p. 312–320, 2007.

ZAWADZKI, M. Synthesis of nanosized and microporous zinc aluminate spinel by microwave assisted hydrothermal method (microwave–hydrothermal synthesis of ZnAl_2O_4). **Solid State Sciences**, v. 8, p. 14-18, 2006.

ZAWADZKI, M.; STASZAK, W.; LÓPEZ-SUÁREZ, F. E.; ILLÁN-GÓMEZ, M. J.; BUENO-LÓPEZ, A. Preparation, characterisation and catalytic performance for soot oxidation of copper-containing ZnAl_2O_4 spinels. **Applied Catalysis A: General**, v. 371, p. 92–98, 2009.

ZHANG, D.; WANG, C.; LIU, Y.; SHI, Q.; WANG, W.; ZHAI, Y. Green and red photoluminescence from $\text{ZnAl}_2\text{O}_4\text{:Mn}$ phosphors prepared by sol–gel method. **Journal of Luminescence**, v. 132, p. 1529–1531, 2012.

ZHURAVLEV, V. D.; BAMBUROV, V. G.; BEKETOV, A. R.; PERELYAEVA, L. A.; BAKLANOVA, I. V.; SIVTSOVA, O. V.; VASIL'EV, V. G.; VLADIMIROVA, E. V.; SHEVCHENKO, V. G.; GRIGOROV, I. G. Solution combustion synthesis of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ using urea. **Ceramics International**, v. 39 (2), p.1379-1384, 2013.

ZOU, L.; XIANG, X.; WEI, M.; YANG, L.; LI, F.; EVANS, D. G. A facile and green synthesis route to mesoporous spinel-type Zn-Al complex oxide. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 47, p.1495-1500, 2008.