



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE - UFCG**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS TECNOLÓGICAS - CCT**  
**DEPARTAMENTO ENGENHARIA DE MATERIAIS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE**  
**MATERIAIS.**



**OBTENÇÃO DO ALUMINATO DE ZINCO E ÓXIDO DE ZINCO ATRAVÉS DO**  
**MÉTODO HIDROTÉRMICO ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS PARA APLICAÇÃO**  
**COMO CATALISADOR NA SÍNTESE DE BIODIESEL.**

**MAX ROCHA QUIRINO**

**CAMPINA GRANDE - PB**  
**OUTUBRO/2012**

**MAX ROCHA QUIRINO**

**OBTENÇÃO DO ALUMINATO DE ZINCO E ÓXIDO DE ZINCO ATRAVÉS DO MÉTODO HIDROTERMICO ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS PARA APLICAÇÃO COMO CATALISADOR NA SÍNTESE DE BIODIESEL.**

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande, em cumprimento dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutor em Ciências e Engenharia de Materiais.

Orientadora:

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Lucianna da Gama Fernandes Vieira

CAMPINA GRANDE - PB

OUTUBRO/2012

Q8o

Quirino, Max Rocha

Obtencao do aluminato de zinco e oxido de zinco atraves do metodo hidrotermico assistido por micro-ondas para aplicacao como catalisador na sintese de biodiesel / Max Rocha Quirino. - Campina Grande, 2012.

129 f. : il.

Tese (Doutorado em Ciencia e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciencias e Tecnologia.

1. Hidrotermal Micro-Ondas 2. Aluminato de Zinco 3. Oxido de Zinco 4. Biodiesel 5. Tese I. Vieira, Lucianna da Gama Fernandes II. Universidade Federal de Campina Grande - Campina Grande (PB) III. Título

CDU 620.1(043)

MAX ROCHA QUIRINO

**OBTENÇÃO DO ALUMINATO DE ZINCO E ÓXIDO DE ZINCO ATRAVÉS DO  
MÉTODO HIDROTERMICO ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS PARA APLICAÇÃO  
COMO CATALISADOR NA SÍNTESE DE BIODIESEL.**

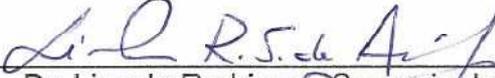
**BANCA EXAMINADORA**

  
\_\_\_\_\_  
Dr.<sup>a</sup>. Lucianna da Gama Fernandes Vieira  
(Orientadora)  
UAEMa/UFCG

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Hélio de Lucena Lira  
(Examinador Interno)  
UAEMa/UFCG

  
\_\_\_\_\_  
Dr.<sup>a</sup>. Luciana Viana Amorim  
(Examinadora Externa)  
UFCG

  
\_\_\_\_\_  
Dr.<sup>a</sup>. Divanira Ferreira Maia  
(Examinadora Externa)  
IFPB

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Lincoln Rodrigues Sampaio de Araújo  
(Examinador Externo)  
UAF/UFCG

“Podemos estar certos de que, se Deus nos envia por terrenos pedregosos, Ele nos provê de sapatos fortes; e não nos mandará a nenhuma caminhada sem nos equipar convenientemente para ela”  
(MacLaren)

## AGRADECIMENTOS

A presença diária de Deus na minha vida, não O enxergando, apenas sentindo a sua companhia.

Aos meus pais Marconi Quirino do Nascimento (*in memoriam*) e Maria de Fátima Rocha Quirino pelo amor a mim sempre dedicado.

A minha esposa Larissa Quirino e minha filha Gabriela Quirino pela ajuda, paciência e compreensão.

A orientadora professora Lucianna da Gama Fernandes Vieira pela oportunidade, credibilidade e incentivo para realização deste trabalho.

A professora Meiry Gláucia Freire Rodrigues pelas caracterizações estruturais e texturais dos materiais.

A professora Crislene Rodrigues Silva Moraes pelo apoio na caracterização dos materiais.

Ao professor Hélio de Lucena Lira pelas contribuições durante todas as etapas deste trabalho.

A professora Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa pelo suporte dos testes catalíticos.

A professora Maria Wilma Nunes Cordeiro Carvalho pelas contribuições.

Ao Prof. Dawy por me apresentar o método hidrotérmico assistido por micro-ondas.

Aos amigos Matheus, Laedna, Adriano e Débora pelas contribuições e aprendizado.

Aos avaliadores da banca por suas considerações, disponibilidade de tempo e apreciação.

## RESUMO

A transesterificação de óleos vegetais para a produção de alquil ésteres (biodiesel) pode ser utilizada com um potencial substituto do esgotável diesel de petróleo. Muitos trabalhos têm sido direcionados para o desenvolvimento de processos *eco-friendly* envolvendo catalisadores heterogêneos, nos quais estes suprimem passos de neutralização e separação. Uma metodologia eficaz na obtenção de pós catalisadores com propriedades diferenciadas com relação as características estruturais, texturais e morfológicas é o método hidrotérmico assistido por energia de microondas (HMO). Estas micro-ondas acoplam diretamente com o material, resultando em um aquecimento volumétrico do mesmo com maior velocidade. Sendo assim, o principal objetivo deste trabalho foi preparar e caracterizar as nanoestruturas do aluminato de zinco e óxido de zinco utilizando o novo método HMO, variando agentes mineralizadores, tempo, temperatura e utilização de polietilenoglicol, assim como realizar testes catalíticos com estes materiais em escala de bancada perante a reação de transesterificação do óleo de soja comercial (obtenção de biodiesel). Nas condições de sínteses avaliadas, apenas utilizando o mineralizador ureia foi possível obter o aluminato de zinco. Este primeiramente foi sintetizado em temperatura de 180°C em tempos de tratamento de 12, 8, 2, 1 e 0,5 horas, e foi observado que o tempo não influenciou nas suas propriedades estruturais, texturais e morfológicas. O  $ZnAl_2O_4$  foi obtido em temperatura mais baixa do que apresentada na literatura (150°C) em tempo de 0,5 e 0,25 horas, com e sem adição do polietilenoglicol (PEG). O PEG também não influenciou nas propriedades estruturais, texturais e morfológicas das amostras de  $ZnAl_2O_4$ . Entretanto, todas as amostras de  $ZnAl_2O_4$  apresentaram altas áreas superficiais, estas variando entre 226 e 266  $m^2.g^{-1}$ . O óxido de zinco foi sintetizado sob uma temperatura de 100°C em tempos de 30 minutos, variando o agente mineralizador sem resfriamento do sistema e em apenas cinco minutos com resfriamento do sistema hidrotérmico assistido por microondas, variando o agente mineralizador e a utilização de PEG na solução precursora. Os materiais foram caracterizados por DRX, análise textural e MEV. Foi observado que dependendo do agente mineralizador, foi possível controlar a morfologia do pó, ora se apresentando agregados de lamelas resultando em uma morfologia quase esférica quando utilizando o mineralizador hidróxido de sódio, ora apresentando morfologia de aglomerados que resultam em nanoflores quando utilizou-se o hidróxido de amônio. No caso do ZnO a adição de PEG acarretou em uma diminuição da área superficial das amostras obtidas em 5 minutos (síntese super rápida). Pode-se concluir que com a utilização do sistema hidrotérmico assistido por energia de micro-ondas, foi possível obter  $ZnAl_2O_4$  com alta área superficial e ZnO com morfologias diferenciadas, ambos monofásicos, em temperaturas baixas e tempos curtos de síntese, evidenciando que o sistema é eficiente para a obtenção destes materiais. Ambos os materiais testados apresentaram atividade catalítica frente a transesterificação metílica do óleo de soja.

Palavras-Chave: hidrotermal microondas, aluminato de zinco, óxido de zinco, Biodiesel.

## ABSTRACT

The transesterification of vegetable oils for the production of alkyl esters (biodiesel) can be used with a potential substitute for exhaustible diesel oil. Several communications has focused on the development process eco-friendly involving heterogeneous catalysts, they suppress neutralization and separation steps. An effective methodology to obtain catalysts powder with different properties with respect the structural, textural and morphological characteristics is the hydrothermal method assisted by microwave energy (HMO). The microwaves energy couple directly with the material, resulting in a volumetric heating of the material more quickly. Thus, the aim of this work was to prepare and characterize the nanostructures of zinc aluminate and zinc oxide using the new HMO method, varying mineralizing agents, time, temperature and PEG assisted or not, as well as catalytic tests with these materials in bench scale in the transesterification reaction of commercial soybean oil (biodiesel). Under the conditions of synthesis evaluated, only using the mineraliser urea was possible to obtain the zinc aluminate. This was first synthesized at a temperature of 180 °C in treatment times of 12, 8, 2, 1 and 0.5 hours, and it was observed that the time did not affect the structural properties, textural and morphology of this material. The  $ZnAl_2O_4$  was obtained at a lower temperature in the literature (150 °C) in time 0.5 and 0.25 hours, with or without addition of PEG. PEG did not affect the structural, morphological and textural samples  $ZnAl_2O_4$ . However, all samples of the  $ZnAl_2O_4$  exhibited high surface areas, varying from 226 to 266  $m^2 \cdot g^{-1}$ . The another material, zinc oxide was synthesized at a temperature of 100°C in periods of 30 minutes varying the agent mineraliser without cooling the system and within five minutes with cooling hydrothermal system assisted by microwave, by varying the agent mineraliser and the use of PEG in the precursor solution. The materials were characterized by XRD, SEM and textural analysis. It was observed that depending on the mineralization agent, it was possible to control the morphology of the powder. These materials shows a lamellar aggregates having a morphology resulting in nearly spherical when the was used mineraliser sodium hydroxide, and morphology of agglomerates which result in nanoflowers when the ammonium hydroxide was used. In the case of ZnO, the addition of PEG resulted in a decrease in surface area of the samples obtained in five minutes (super rapid synthesis). It can be concluded that the use of hydrothermal system assisted by microwave energy, was possible to obtain  $ZnAl_2O_4$  with high surface area and ZnO with differentiated morphology, both single phase at low temperatures and shorter times synthesis, showing that the system is efficient for obtaining these materials. Both materials present a catalytic activity in the methyl transesterification of soybean oil.

Keywords: microwave hydrothermal synthesis, zinc aluminate, zinc oxide, Biodiesel

## LISTA DE FIGURAS

Figura 01	Localização da região de micro-ondas no espectro eletromagnético	05
Figura 02	Moléculas de água com e sem influência do campo elétrico .....	06
Figura 03	Aumento de temperatura (a) método hidrotérmico convencional e (b) hidrotérmico assistido por micro-ondas .....	07
Figura 04	Óxido de cobre na forma que se assemelha a ouriços do mar .....	08
Figura 05	Reação de polimerização do etilenoglicol. (a) Estrutura do etilenoglicol. (b) Estrutura do Polietilenoglicol (PEG).....	13
Figura 06	Rota química proposta para a obtenção de óxido de cobre assistida com PEG .....	14
Figura 07	Rota química proposta para a obtenção de óxido de zinco com PEG .....	15
Figura 08	Fontes de Biodiesel de acordo com as regiões brasileiras .....	18
Figura 09	Reações envolvidas na transesterificação de triglicerídeos .....	20
Figura 10	Esquema do espinélio ideal. (a) sítios de rede tetraédricos e (b) sítios de rede octaédricos .....	27
Figura 11	Foto do mineral Gahnita, ocorrência natural do espinélio aluminato de zinco .....	28
Figura 12	Modelo vara e bola para estruturas cristalinas do óxido de zinco: (a) Sal de rocha, (b) blenda de zinco e (c) wurtzita. As bolas cinzas representam os átomos de zinco e as pretas os de oxigênio .....	36
Figura 13	Reator hidrotermal de micro-ondas utilizado para síntese dos materiais .....	42
Figura 14	Esquema do reator hidrotermal de micro-ondas utilizado na síntese de materiais nanoestruturados .....	42
Figura 15	Fluxograma da síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas do $ZnAl_2O_4$ .....	47
Figura 16	Sistema de resfriamento do reator hidrotermal de micro-ondas utilizado na síntese de materiais nanoestruturados.....	49
Figura 17	Fluxograma da síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas do ZnO .....	51
Figura 18	Difratograma de raios – X da amostra obtida usando o NaOH como	

	agente mineralizador na síntese hidrotérmica assistida por microondas do $ZnAl_2O_4$ onde # é fase não identificada.....	55
Figura 19	Difratograma de raios – X da amostra obtida usando o $NH_4OH$ como agente mineralizador na síntese hidrotérmica assistida por microondas do $ZnAl_2O_4$ .....	56
Figura 20	Difratograma de raios – X do aluminato de zinco $ZnAl_2O_4$ obtido em 12 horas de exposição ao microondas .....	57
Figura 21	Difratograma de raios – X do aluminato de zinco $ZnAl_2O_4$ obtido em diferentes tempos de exposição ao micro-ondas: (a) 12h e (b) 8h .....	58
Figura 22	Difratograma de raios – X do aluminato de zinco $ZnAl_2O_4$ obtido em diferentes tempos de exposição ao micro-ondas: (a) 2h, (b) 1h, (c) 0,5h .....	59
Figura 23	Mecanismo de cristalização-dissolução-recristalização .....	60
Figura 24	Micrografias obtidas por MEV para as amostras de $ZnAl_2O_4$ sintetizadas através do método hidrotérmico assistido por microondas a uma temperatura de $180^\circ C$ em diferentes tempos de exposição ao micro-ondas. (a) ZAT12, (b) ZAT8, (c) ZAT2, (d) ZAT1, (e) ZAT0,5 onde os tempos de síntese foram respectivamente: 12, 8, 2, 1 e 0,5 horas e (f) ampliação 150.000X ZAT8.....	62
Figura 25	Isotermas de adsorção e dessorção de $N_2$ para as amostras de $ZnAl_2O_4$ sintetizadas através do método hidrotérmico assistido por micro-ondas a uma temperatura de $180^\circ C$ em diferentes tempos de obtenção. (a) ZAT12 e (b) ZAT8 onde os tempos de síntese foram respectivamente: 12 e 8 horas.....	63
Figura 26	Isotermas de adsorção e dessorção de $N_2$ para as amostras de $ZnAl_2O_4$ sintetizadas através do método hidrotérmico assistido por micro-ondas a uma temperatura de $180^\circ C$ em diferentes tempos de obtenção. (a) ZAT2, (b) ZAT1 e (c) ZAT0,5 onde os tempos de síntese foram respectivamente: 2, 1 e 0,5 horas.....	64
Figura 27	Difratogramas de raios – X das amostras ZAT0.5 e ZATb0.5, ambas obtidas em trinta minutos de síntese em temperaturas de	

	180°C e 150°C, respectivamente .....	68
Figura 28	Micrografias obtidas por MEV para as amostras ZAT0.5 e ZATb0.5, ambas obtidas em trinta minutos de síntese em temperaturas de 180°C e 150°C, respectivamente.....	69
Figura 29	Isotermas de adsorção e dessorção de N <sub>2</sub> para as amostras ZAT0.5 e ZATb0.5, ambas obtidas em trinta minutos de síntese em temperaturas de 180°C e 150°C, respectivamente .....	70
Figura 30	Difratograma de Raios – X das amostras ZATb5 (a) tempo de exposição em micro-ondas de cinco minutos onde # são fases não identificadas, ZATb0.5 (b) tempos de exposição em micro-ondas trinta minutos, ZATb015 (c) tempo de exposição quinze minutos, ZATb0.5P (d) tempo de exposição de 30 minutos com polietilenoglicol e ZATb15P (e) 15 minutos com polietilenoglicol .....	73
Figura 31	Difratograma de Raios – X das amostras (a) tempo de exposição em micro-ondas de cinco minutos, (b) tempos de exposição em micro-ondas quinze minutos .....	76
Figura 32	Micrografias obtidas por ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> sintetizadas através do método HMO de 150°C em diferentes tempos de obtenção. (a) ZATb0.5, (b) ZATb15, (c) ZATb0.5P e (d) ZATb 15P onde os tempos de síntese foram respectivamente: 30 e 15min sem PEG (a) e (b), 30 e 15min com PEG (c) e (d).....	78
Figura 33	Isotermas de adsorção e dessorção de N <sub>2</sub> para as amostras de ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> sintetizadas através do método hidrotérmico assistido por micro-ondas a uma temperatura de 150°C em diferentes tempos de obtenção. (a) ZATb0.5, (b) ZATb15, (c) ZATb0.5P e (d) ZAT15P onde os tempos de síntese foram respectivamente: 30 e 15min sem PEG (a) e (b), 30 e 15min com PEG (c) e (d).....	79
Figura 34	Difratograma de raios – X das amostras (a) agente mineralizador NaOH (ZONa30) e (b) agente mineralizador NH <sub>4</sub> OH (ZONH30), processadas pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas em tempo de 30 minutos .....	83
Figura 35	Micrografias obtidas por MEV para as amostras de ZnO	

	sintetizadas através do método HMO a uma temperatura de 100°C por 30 minutos. (a) ZONa30 – 20.000X (b) ZONa30 – 30.000X, (c) ZONa30 – 50.000X, (d) ZONH30 – 20.000X, (e) ZONHa30 – 30.000X e (f) ZONH30 – 50.000X .....	86
Figura 36	Isotermas de adsorção e dessorção de N <sub>2</sub> para as amostras de ZnO sintetizadas através do método hidrotérmico assistido por micro-ondas a uma temperatura de 100°C por 30 minutos utilizando agente mineralizador NaOH (a) ZONa30 e agente mineralizador NH <sub>4</sub> OH (b) ZONH30 .....	87
Figura 37	Difratograma de raios – X das amostras ZONa5 (a) com agente mineralizador NaOH; ZONH5 (b) agente mineralizador NH <sub>4</sub> OH, (c) ZONa5P agente mineralizador NaOH + PEG e (d) ZONH5P agente mineralizador NH <sub>4</sub> OH + PEG processadas pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas em apenas 5 minutos (Síntese Super Rápida) .....	90
Figura 38	Micrografias obtidas por MEV para as amostras de ZnO sintetizados através do método HMO a uma temperatura de 100°C por 5 minutos – SÍNTESE SUPER RÁPIDA. (a) ZONa5 – 10.000X e (b) ZONa5 – 20.000X. ....	92
Figura 39	Micrografias obtidas por MEV para as amostras de ZnO sintetizados através do método HMO a uma temperatura de 100°C por 5 minutos – SÍNTESE SUPER RÁPIDA. (a) ZONH5 – 10.000X, (b) ZONH5 – 30.000X, (c) ZONa5P – 5.000X (d), ZONa5P – 30.000X, (e) ZONH5P – 10.000X, (f) ZONH5P – 20.000X.....	93
Figura 40	Isotermas de adsorção e dessorção de N <sub>2</sub> para as amostras de ZnO sintetizadas através do método HMO a uma temperatura de 100°C em um tempo de cinco minutos (Síntese Super Rápida). (a) ZONa5, (b) ZONH5, (c) ZONa5P e (d) ZONH5P .....	95

## LISTA DE TABELAS

Tabela 01	Materiais utilizados nas sínteses dos materiais nanoestruturados	41
Tabela 02	Resumo das variações dos diversos parâmetros de síntese utilizados neste trabalho como uso de mineralizadores, variação de temperatura e tempo de exposição ao microondas e uso de PEG para obtenção do $ZnAl_2O_4$	46
Tabela 03	Resumo das variações dos diversos parâmetros de síntese utilizados neste trabalho como uso de mineralizadores e tempo de exposição ao microondas e uso de PEG para obtenção do ZnO	50
Tabela 04	Cristalinidade relativa (CR), Tamanho Médio de Cristalito (TC) e Parâmetro de rede (a). a partir de difratogramas de raios – X das amostras de aluminato de zinco obtidas através do método hidrotérmico assistido por micro-ondas	60
Tabela 05	Características texturais das amostras de aluminato de zinco obtidos através do método hidrotermal de micro-ondas em temperatura de 180°C	65
Tabela 06	Características estruturais dos poros das amostras de aluminato de zinco obtidas através do método hidrotermal de micro-ondas. Média dos tamanhos de poros (BJH)	66
Tabela 07	Cristalinidade Relativa (CR), Tamanho de Cristalito (TC) e Parâmetro de rede (a) a partir dos difratogramas de raios – X das amostras de aluminato de zinco obtidas através do método hidrotérmico assistido por micro-ondas	68
Tabela 08	Características texturais das amostras de aluminato de zinco para as amostras ZAT0.5 e ZATb0.5, ambas obtidas em trinta minutos de síntese em temperaturas de 180°C e 150°C, respectivamente	71
Tabela 09	Características estruturais dos poros das amostras de aluminato de zinco para as amostras ZAT0.5 e ZATb0.5, ambas obtidas em trinta minutos de síntese em temperaturas de 180°C e 150°C, respectivamente	71

Tabela 10	Cristalinidade Relativa (CR) Tamanho de Cristalito (TC) e Parâmetro de rede (a). das amostras de aluminato de zinco obtido através do método hidrotérmico assistido por micro-ondas a uma temperatura de 150°C .....	76
Tabela 11	Características texturais das amostras de aluminato de zinco obtidos através do método hidrotermal de micro-ondas. Área superficial e Volume médio do poro .....	80
Tabela 12	Características estruturais dos poros das amostras de aluminato de zinco obtidas através do método hidrotermal de micro-ondas. Média dos tamanhos de poros por adsorção e dessorção (BJH) ..	81
Tabela 13	Cristalinidade relativa (CR) tamanho médio de cristalito (TC) e parâmetro de rede (a) das amostras de óxido de zinco obtidas através do método hidrotérmico assistido por micro-ondas a uma temperatura de 100°C .....	84
Tabela 14	Características texturais das amostras de óxido de zinco obtidos através do método hidrotermal de micro-ondas a uma temperatura de 100°C por 30 minutos. Área superficial e Volume médio do poro .....	88
Tabela 15	Características estruturais dos poros das amostras de aluminato de zinco obtidas através do método hidrotermal de micro-ondas a 100°C por 30 minutos. Média dos tamanhos de poros (BJH) .....	89
Tabela 16	Cristalinidade relativa (CR) tamanho médio de cristalito (TC) e parâmetro de rede (a) das amostras de óxido de zinco obtido através do método hidrotérmico assistido por micro-ondas a uma temperatura de 100°C por cinco minutos (SSR) .....	91
Tabela 17	Características texturais das amostras de óxido de zinco obtidos através síntese super rápida do método hidrotermal assistido micro-ondas a uma temperatura de 100°C. Área superficial e Volume médio do poro .....	96
Tabela 18	Características estruturais dos poros das amostras de óxido de zinco obtidas através do método hidrotermal de micro-ondas a uma temperatura de 100°C em cinco minutos SSR. Média dos tamanhos de poros (BJH) .....	98

Tabela 19	Resultados dos testes catalíticos de bancada dos pós de aluminato de zinco obtidos em temperatura de 150°C referentes às amostras ZATb15, ZATb0.5, ZATb15P e ZATb0.5P juntos com os parâmetros texturais área superficial e tamanho do poro.....	99
Tabela 20	Resultados dos testes catalíticos de bancada dos pós de óxido de zinco obtidos em temperatura de 100°C em tempos de síntese de cinco minutos (SSR) referentes às amostras ZONa5, ZONH5, ZONa5P e ZONH5P juntos com os parâmetros texturais: área superficial e tamanho do poro.....	102

## LISTA DE SIGLAS

ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível
BET	Bruneuer, Emmett e Teller
BJH	Barrett, Joyner e Halenda
HMO	Método hidrotérmico assistido por micro-ondas
ICDD	International Centre for Diffraction Data
JCPDS	Joint Committee on Powder diffraction Files
PEG 400	Polietileno glicol MM = 400g/mol
MEV	Microscopia de Varredura Eletrônica
MO	Micro-ondas
P.A.	Padrão Analítico
SSR	Síntese Super Rápida de 5 minutos para óxido de zinco

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	01
<b>2. OBJETIVO GERAL</b> .....	03
2.1 Objetivos específicos.....	03
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	05
3.1. Tecnologia de Micro-ondas .....	05
3.2. O método Hidrotérmico assistido por micro-ondas (HMO) .....	07
3.3. O Polietilenoglicol (PEG) .....	12
3.4. Biodiesel .....	16
3.5. Material graxo para fonte de síntese de biodiesel .....	17
3.6. Óleo de Soja .....	17
3.7. Obtenção de Biodiesel .....	19
3.8. Catálise heterogênea para obtenção de biodiesel .....	20
3.9. O espinélio aluminato de zinco ( $ZnAl_2O_4$ ) .....	27
3.10. O óxido de zinco (ZnO) .....	35
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	41
4.1. Materiais .....	41
4.2. Sínteses .....	42
4.2.1. Síntese do Aluminato de Zinco .....	42
4.2.1.1. Síntese utilizando o agente mineralizador NaOH .....	42
4.2.1.2. Síntese utilizando o agente mineralizador $NH_4OH$ .....	43
4.2.1.3 Síntese utilizando o agente mineralizador Ureia .....	44
4.2.1.4 Síntese do aluminato de zinco a 150°C .....	44
4.2.2. Síntese do óxido de zinco (ZnO) .....	48
4.2.2.1. Síntese do ZnO sem resfriamento .....	48
4.2.2.2. Síntese do ZnO com resfriamento do sistema hidrotérmico (Síntese Super Rápida) .....	48
4.3. Caracterizações .....	52
4.3.1. Difração de Raios – X .....	52
4.3.1.1 Tamanho de cristalito .....	52
4.3.1.2. Cristalinidade Relativa .....	52
4.3.1.3. Parâmetro de Rede .....	53

4.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	53
4.3.3. Análise Textural (Adsorção de Nitrogênio) .....	53
4.4. Avaliação Catalítica .....	54
4.4.1. Testes Catalíticos .....	54
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>55</b>
5.1. Síntese hidrotérmica assistida por microondas do Aluminato de Zinco .....	55
5.1.1. Efeito do agente mineralizador na síntese do ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	55
5.1.1.1. Síntese utilizando o hidróxido de sódio (NaOH) como agente mineralizador .....	55
5.1.1.2. Síntese utilizando o hidróxido de amônio (NH <sub>4</sub> OH) como agente mineralizador .....	56
5.1.1.3 – Síntese utilizando a ureia como agente mineralizador .....	57
5.1.2 – Efeito do tempo de exposição ao microondas na síntese do ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ..	58
5.1.2.1. Difração de Raios – X .....	58
5.1.2.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	61
5.1.2.3. Análises texturais .....	63
5.1.3. Efeito da temperatura na obtenção do ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> pelo método hidrotérmico assistido por microondas .....	67
5.1.3.1. Difração de raios – X .....	67
5.1.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	69
5.1.3.3. Análises texturais.....	70
5.1.4 Efeito do direcionador Polietilenoglicol (PEG) na obtenção do ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas .....	72
5.1.4.1. Difração de raios – X.....	72
5.1.4.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	78
5.1.4.3. Análises texturais .....	79
5.2. Resultados referentes as amostras de óxido de zinco .....	83
5.2.1. Efeito do agente mineralizador na síntese do óxido de zinco obtido no tempo de trinta minutos através do método HMO sem resfriamento .....	83
5.2.1.1 – Difração de Raios – X .....	83
5.2.1.2 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	85
5.2.1.3 – Análises texturais .....	87
5.2.2 – Efeito do polietilenglicol na síntese do óxido de zinco obtido no tempo	

de cinco minutos através do método HMO sem resfriamento – SÍNTESE	
SUPER RÁPIDA (SSR) .....	89
5.2.2.1 – Difração de Raios – X .....	90
5.2.2.2 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	92
5.2.2.3 – Análises texturais.....	95
5.3 - Testes catalíticos .....	99
5.3.1 - Testes catalíticos para as amostras de $ZnAl_2O_4$ .....	99
5.3.2 - Testes catalíticos para as amostras de ZnO .....	102
<b>6. CONCLUSÕES</b> .....	<b>105</b>
<b>7. SUGESTÕES PARA PESQUISAS</b> .....	<b>107</b>
<b>8. REFERÊNCIAS</b> .....	<b>108</b>

## 1. INTRODUÇÃO

As micro-ondas fazem parte do espectro eletromagnético, no qual o comprimento de onda se localiza entre 1m e 1mm. Estas ondas eletromagnéticas apresentam vantagens em relação a técnicas convencionais no que diz respeito à capacidade das micro-ondas acoplarem diretamente com o material, resultando em um aquecimento volumétrico, com maior velocidade, mais uniforme, diminuindo assim o tempo de processamento e, freqüentemente, melhorando as propriedades dos materiais. Geralmente, materiais cerâmicos obtidos por outras técnicas de aquecimento exigem processos de síntese que envolvem altas temperaturas para formação das fases desejadas, como exemplo o método da Combustão, Pechini e Sol-Gel. Um método que utiliza temperaturas baixas é o método hidrotérmico convencional. Porém, o tempo de processamento aplicado na maioria das sínteses é demasiadamente longo, ou seja, apresenta uma cinética lenta devido à baixa temperatura aplicada.

A combinação do campo magnético das micro-ondas com o método hidrotérmico convencional, o método hidrotérmico assistido por micro-ondas (HMO), resulta em sínteses de cinética acelerada, devido às micro-ondas acoplarem diretamente com o material e com o solvente. Inclusive, esta técnica é considerada econômica e ambientalmente benigna, por ser um método que possui um sistema fechado que possibilita a síntese de materiais cerâmicos em curtos períodos, acarretando em economia de energia e tempo. Alguns óxidos foram preparados com sucesso através deste método, entretanto, ainda há a necessidade de mais estudos com relação à aplicação da tecnologia de micro-ondas. Estudos estes com o principal intuito de prepararem materiais em curtos períodos de tempos e condições brandas de síntese com propriedades diferenciadas no que diz respeito a características estruturais, texturais e morfológicas. As propriedades resultantes dos materiais obtidos através deste método podem ser atraentes do ponto de vista catalítico, ou seja, na aplicação em catálise heterogênea.

A produção de biodiesel utilizando a catálise heterogênea apresenta uma série de vantagens quando comparada com a catálise homogênea, pois não forma emulsões durante a lavagem do biodiesel, facilitando as etapas de separação das

fases biodiesel, glicerol e catalisador, e ainda, possibilitando redução dos custos de energia e água, diminuindo a geração de efluente. Permite também, a reutilização dos catalisadores e inserção de fontes lipídicas residuais como óleo de fritura e gordura animal (DI SERIO, 2006). Os catalisadores, utilizados no processo de transesterificação de óleos vegetais necessitam ser muito estáveis e ativos, para poderem competir com o mesmo processo através da rota homogênea (PUGNET, 2010).

Diversos catalisadores heterogêneos do tipo óxidos metálicos foram avaliados na transesterificação de óleos e/ou gorduras, porém obtidos através de processos que utilizam altas temperaturas e/ou longos tempos de sínteses (DI SERIO, 2006; LÓPEZ, 2007; YAN, 2009; PUGNET, 2010). Ou adquiridos diretamente de fornecedores. (JITPUTTI, 2006; YANG, 2007; SINGH, 2008).

O espinélio aluminato de zinco ( $ZnAl_2O_4$ ) é um importante material catalítico, seja como suporte ou aplicado como o próprio catalisador. Ele desperta um interesse especial devido a uma combinação de propriedades desejadas como resistência mecânica e estabilidade térmica.

O óxido de zinco (ZnO) também apresenta propriedades como uma excepcional estabilidade térmica e química o que lhe confere um título de um material de grande interesse tecnológico. E ainda muitas das propriedades do ZnO dependem fortemente da sua estrutura, como tamanho de partícula e morfologia dos aglomerados. (KATHALINGAM, 2011).

Outro ponto importante é que estes materiais catalíticos podem ser sintetizados com a possibilidade de controle de morfologia e tamanho de suas partículas, através do pouco explorado método hidrotérmico assistido por micro-ondas, o qual possibilita realizar a síntese destes em condições mais brandas e ainda poderem ser testados frente à obtenção do biodiesel.

Dentro deste contexto, o objetivo deste trabalho de doutorado é estudar as nanoestruturas de aluminato de zinco e óxido de zinco obtidos através do novo método hidrotérmico assistido por micro-ondas e realizar testes catalíticos de bancada destes materiais na obtenção de biodiesel de soja.

## 2. Objetivo geral

Sintetizar, caracterizar e estudar as nanoestruturas do aluminato de zinco ( $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ) e óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ) utilizando o método hidrotérmico aplicando a energia de micro-ondas (HMO), assim como realizar testes catalíticos de bancada dos materiais obtidos frente à reação de transesterificação do óleo de soja comercial (obtenção do biodiesel).

### 2.1. Objetivos específicos

Sintetizar o aluminato de zinco ( $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ) através do método hidrotérmico assistido por micro-ondas com três agentes mineralizadores diferentes, o hidróxido de sódio, o hidróxido de amônio e a ureia.

Estudar os efeitos dos parâmetros de síntese, tais como, tempo e temperatura, bem como avaliar o efeito do direcionador polietilenoglicol nas características estruturais, texturais e morfológicas do aluminato de zinco obtido.

Sintetizar o óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ) através do método hidrotérmico assistido por micro-ondas utilizando como agentes mineralizadores o hidróxido de sódio e hidróxido de amônio

Avaliar o efeito do agente mineralizador (alcalinizante) nas características estruturais, morfológicas e texturais das amostras dos pós de óxido de zinco obtidos.

Avaliar o efeito do precursor do polietilenoglicol sobre as características estruturais, texturais e morfológicas das amostras de  $\text{ZnO}$ .

Caracterizar as amostras de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  e  $\text{ZnO}$  obtidos pela síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas por diferentes técnicas: difração de raios-X para identificação das fases formadas e utilização dos programas Cristalito para determinação de tamanho de cristalito e Rede-93 para determinação de parâmetros de rede; microscopia eletrônica de varredura (MEV) para observação da morfologia (tamanho e forma) dos aglomerados das partículas unitárias dos pós obtidos; determinação de características texturais como área superficial das partículas,

volume e diâmetro médio dos poros por adsorção/dessorção de nitrogênio por meio do método BET.

Realizar testes catalíticos, em escala de bancada, para verificar a eficiência dos materiais obtidos pelo método (HMO) frente à reação de transesterificação do óleo de soja comercial visando à obtenção do biodiesel.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 – Tecnologia de micro-ondas

As micro-ondas (MO) são parte do espectro eletromagnético, onde o comprimento de onda está compreendido entre 1m e 1mm, o que corresponde a uma frequência que varia entre 300MHz e 300GHz (GINZTON, 1958; SIORES, 1995), conforme ilustrado na Figura 01. Estas frequências pertencentes a esta parte do espectro eletromagnético são aplicadas em telefonia celular, radar e satélite de comunicação de televisão (THOSTENSON, 1999). As frequências mais comuns utilizadas para fins domésticos e industriais são 915MHz e 2,45GHz. Estas apresentam significativas profundidades de penetração na maioria dos materiais, portanto são as adequadas para fins de realização de reações laboratoriais (METAXAS<sup>1</sup> A. C., 1983 apud CHANDRASEKARAN, S. 2011).

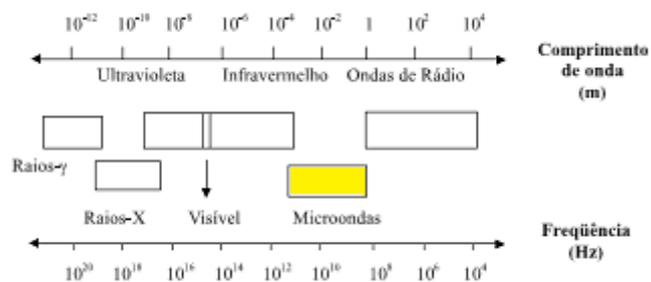


Figura 01. Localização da região de micro-ondas no espectro eletromagnético (SANSEVERINO, 2002).

Diversos dispositivos podem gerar estas frequências de micro-ondas, como girotrons, tubos de onda, etc. No entanto, o mais comumente utilizado é o magnetron, pois é eficiente, confiável, disponível no mercado e é mais barato que as outras fontes (KITAGAWA, 1986). Portanto, são estes magnetrons que geram as ondas eletromagnéticas na faixa de micro-ondas que irão aquecer o material.

Este aquecimento é causado devido à habilidade do material absorver a alta frequência das micro-ondas e convertê-las em calor. Este calor é resultante da

<sup>1</sup> A.C. Metaxas, R.J. Meredith, *Industrial Microwave Heating*. 3rd, Peter Peregrinus, Stevenage, UK, 1983.

polarização das moléculas, as quais estão permanentemente polarizadas devido a ligação química. Quando submetidas à indução por micro-ondas, estas moléculas são alinhadas em presença da alta frequência do campo elétrico. Devido a esta alta frequência, este alinhamento e realinhamento ocorrem milhões de vezes por segundo, resultando em uma fricção interna destas moléculas, causando um aquecimento volumétrico no material (CLARK, 2000), conforme a representação esquemática mostrada na Figura 02 utilizando a água como exemplo.

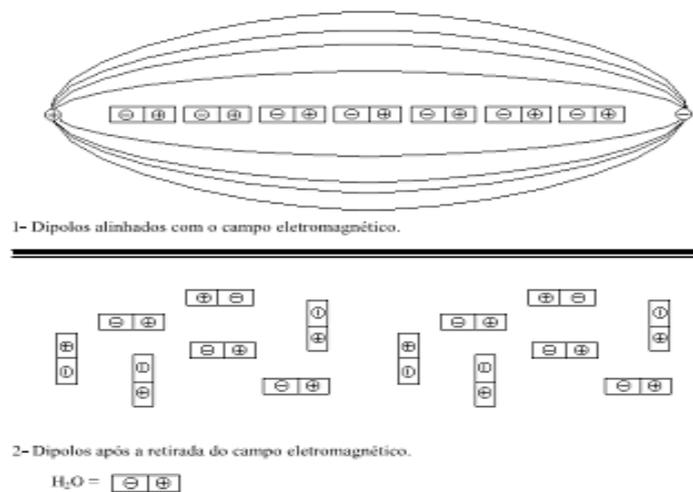


Figura 02 - Moléculas de água com e sem influência do campo elétrico (SANSEVERINO, 2002).

A capacidade das micro-ondas acoplarem diretamente com o material é a principal vantagem do processamento quando comparado a técnicas convencionais, resultando em um aquecimento volumétrico com maior velocidade, aquecimento mais uniforme, diminuindo o tempo de processamento, e freqüentemente reforçando as propriedades dos materiais. A aplicação de aquecimento via micro-ondas para fabricação de materiais cerâmicos e poliméricos tem o potencial de melhorar a qualidade e reduzir os custos de fabricação (THOSTENSON, 1999). No entanto, a utilização de sistemas hidrotermais acoplados a dispositivos geradores de micro-ondas, método hidrotérmico assistido por micro-ondas, aumentam dramaticamente a taxa de cristalização de óxidos metálicos nanoestruturados (KOMARNENI, 2003).

### 3.2 – O método hidrotérmico assistido por micro-ondas (HMO)

O método hidrotérmico convencional é uma técnica bem estabelecida para síntese de vários materiais, a cinética é lenta devido à baixa temperatura aplicada. A combinação do campo magnético das micro-ondas com o método hidrotérmico convencional foi nomeada método hidrotérmico assistido por micro-ondas (KOMARNENI, 1992). Este processo é um bom método para solucionar problemas econômicos e ambientais por ser um sistema fechado que economiza energia (LEE, 2002). Vários óxidos metálicos têm sido sintetizados através deste processo, onde os pioneiros a trabalhar com esta técnica de síntese foram Komarneni et al (1992, 1996, 1998, 1999). Em uma comparação entre o método hidrotérmico assistido por micro-ondas e o convencional, KORMANENI et al (2002), observaram que a taxa de aquecimento é muito rápida no processo hidrotérmico assistido por micro-ondas devido ao aquecimento dielétrico direto do líquido, enquanto que o convencional é indireto (condutividade do calor de fora para dentro). Dependendo da temperatura e das condições do contêiner, cerca de 60 a 100 minutos são necessários para aquecer a água de 100-150°C sob condições hidrotermais convencionais, enquanto que apenas 1 a 3 minutos aplicando as micro-ondas é suficiente para atingir a mesma temperatura, conforme gráficos da Figura 03.

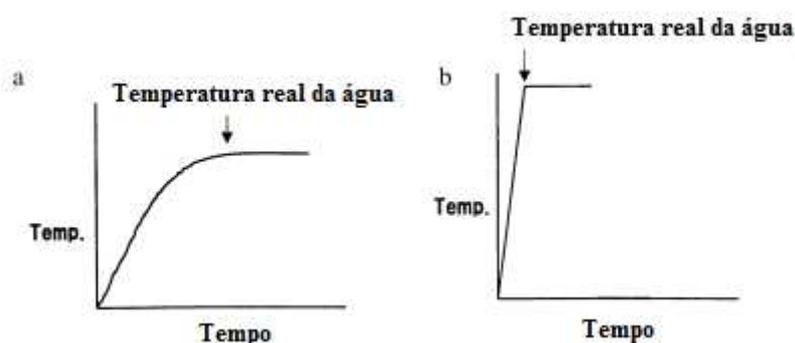


Figura 03 – Aumento de temperatura (a) método hidrotérmico convencional e (b) hidrotérmico assistido por micro-ondas (KORMANENI et al. 2002).

Este rápido aquecimento da água ou do sistema reacional proporcionada pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas apresenta como consequência a

cinética de reação aumentada em 1 ou 2 ordens de magnitude, formação de novas fases, especialmente na forma de camadas e atinge rapidamente a temperatura de trabalho economizando energia e tempo (KORMANENI, 1998; KORMANENI, 1999). Após os pioneiros apresentarem seus resultados na literatura, demonstrando que o método hidrotermal assistido por micro-ondas é eficiente na obtenção de materiais cerâmicos nanoestruturados e em tempos curtíssimos de reação, diversos trabalhos foram publicados por outros autores na literatura, atestando a vantagem e eficiência do método. Dentre os vários materiais sintetizados utilizando este método, destacam-se os óxidos simples (KRISHNA, 2009; MOURA, 2010), óxidos binários (CAO, 2009), óxido ternários (SIMÕES, 2010), zeólitas (WU, 2008), sílica gel (KOMARNENI, 1996), cátodos para baterias de lítio (JI, 2010), membranas (MOTUZAS, 2006) e hidroxiapatitas de alta pureza em escala nanométrica (HAN, 2006).

Na síntese de um óxido simples, Keyson et al (2008) fizeram uma adaptação interna de um forno de micro-ondas doméstico, onde, através do método hidrotérmico assistido por energia de micro-ondas, obtiveram o óxido de cobre (CuO) monofásico. Este apresentou uma morfologia semelhante a um ouriço do mar conforme ilustrado na Figura 04.



**Figura 04** – Óxido de cobre na forma que se assemelha a ouriços do mar (KEYSON et al. (2008).

As estruturas de CuO monofásicas foram obtidas a partir de uma solução  $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  de  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ , onde foi adicionado 0,1g de polietilenoglicol (PEG400) a uma temperatura de  $120^\circ\text{C}$  em apenas uma hora de processamento.

Este resultado evidencia a importância do método hidrotérmico assistido por micro-ondas para a obtenção de materiais com morfologia diferenciada em síntese rápida.

Krishna et al (2009) sintetizaram óxido de estanho IV ( $\text{SnO}_2$ ) através do método hidrotermal convencional e assistido por micro-ondas, partindo dos reagentes tetracloreto de estanho IV ( $\text{SnCl}_4$ ) e ácido clorídrico (HCl), utilizando como agentes mineralizadores, ora uréia, ora hidróxido de amônio, em uma temperatura de  $160^\circ\text{C}$ . Foi observado que com os dois mineralizadores aplicados foi formada a fase para ambas as sínteses, sendo que com o processo assistido por micro-ondas utilizando uréia conseguiu-se formar a fase em duas horas e através do método convencional foi conseguida em 4 horas. Dessa maneira, a síntese hidrotermal assistida por micro-ondas levou a maiores rendimentos em menores tempos. Portanto a utilização da energia de micro-ondas no processo de obtenção de  $\text{SnO}_2$  com tamanho de partícula aproximadamente 3nm promove uma economia de energia e tempo.

Ainda comparando os dois métodos, Liu et al (1999) sintetizaram o óxido binário titanato de bário ( $\text{BaTiO}_3$ ) a temperatura de  $138^\circ\text{C}$  e foi possível obtê-lo em apenas 15 minutos através do método hidrotérmico assistido por micro-ondas e em 150 minutos utilizando o sistema hidrotérmico convencional. Ambos os materiais obtidos apresentaram o mesmo comportamento de sinterização e propriedades dielétricas, sendo que o método HMO acarretou em uma economia de tempo de dez vezes.

Cavalcante et al (2009) sintetizaram microcristais do óxido binário molibdato de bário ( $\text{BaMoO}_4$ ) através do método de co-precipitação a temperatura ambiente e, em seguida, processaram a temperatura de 413K ( $139,85^\circ\text{C}$ ) por diferentes tempos através do sistema hidrotermal assistido por micro-ondas. Não foram apresentadas fases secundárias para nenhum tempo de síntese adotada. Através de micrografias de varredura eletrônica, os autores observaram que o tempo de processamento tem um papel importante no processo de crescimento nos micro octaedrons do  $\text{BaMoO}_4$ . As taxas de colisões efetivas, mecanismos de dissolução/recristalização e processos de coalescência promovidos pela irradiação de micro-ondas são responsáveis pelas mudanças morfológicas destes micro-octaedrons. Neste caso, ficou evidenciado que dependendo do tempo de síntese, foi possível observar mudanças morfológicas no

material sem comprometer a pureza, o que é interessante para o ponto de vista catalítico.

Ainda comparando o método HMO com o hidrotérmico convencional, Komarneni et al (2002) sintetizaram hematita em condições hidrotermais convencionais e assistidas por micro-ondas. Os resultados mostraram claramente que sob condições assistidas por micro-ondas o tamanho médio de partículas é menor quando comparadas com o método hidrotérmico convencional. E observaram também que no método hidrotérmico assistido por micro-ondas ocorreu a formação apenas de hematita em todas as condições reportadas, enquanto que no método hidrotérmico convencional ocorreu a formação da akagenita ( $\beta$ -FeOOH), evidenciando que neste caso o método hidrotermal assistido por micro-ondas levou a formação do material monofásico.

Cao et al (2009) sintetizaram nanopartículas de ferrita de zinco ( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ) através do método hidrotermal assistido por micro-ondas utilizando um líquido iônico (1-n-butil-3-metil-imidazolium-tetrafluorborato) a temperatura de apenas  $160^\circ\text{C}$  e um tempo de trinta minutos. Este composto exibiu uma alta atividade fotocatalítica para a degradação do fenol. Através deste método aplicado (HMO) foi possível obter ferrita de zinco sob condições brandas.

Moreira et al (2009) sintetizaram microtubos de titanato de cálcio ( $\text{CaTiO}_3$ ) através do método dos precursores poliméricos utilizando um tratamento térmico de  $700^\circ\text{C}$  por 2 horas e através do método hidrotérmico assistido por micro-ondas em apenas 10 minutos de síntese a  $140^\circ\text{C}$ . O tempo e temperatura foram inferiores ao utilizado através do método dos precursores poliméricos economizando energia e tempo. Na tentativa de se obter um óxido mais complexo e com estequiometria controlada, Simões et al (2010) sintetizaram nanoesferas de titanato de estrôncio e bário ( $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ ) a partir de acetato de bário e cloreto de estrôncio hexahidratado e estes foram misturados e água destilada a  $80^\circ\text{C}$  contendo o agente mineralizante hidróxido de sódio, então sistema foi fervido durante 15 minutos com objetivo de expulsar o  $\text{CO}_{2(g)}$  da solução para evitar a formação de carbonato de bário. O cloreto de titânio IV ( $\text{TiCl}_4$ ), foi adicionado lentamente à água deionizada a  $0^\circ\text{C}$  sobre agitação formando uma nova solução. Então, as soluções foram misturadas, filtradas e submetidas a um processamento hidrotermal assistido por

micro-ondas a temperatura de 130°C por apenas 1 hora. Neste trabalho foi possível sintetizar um óxido ternário com a possibilidade de controle estequiométrico utilizando baixa temperatura e tempo. Este processo utilizando a energia de micro-ondas é interessante não somente pelo curto período de tratamento térmico e baixa temperatura utilizada, mas também pela possibilidade de controlar as estruturas morfológicas e propriedades estruturais. No entanto, o método hidrotérmico de micro-ondas é inegavelmente a técnica genuína de utilização de baixas temperaturas e curtos períodos de tempo em comparação com outras técnicas.

Prado-Gonjal et al (2009) sintetizaram um óxido misto de bismuto, ou seja, uma ferrita de bismuto por três técnicas diferentes. A primeira foi o método hidrotérmico convencional, a segunda foi rota de aquecimento por micro-ondas e a terceira foi através do método hidrotérmico assistido por micro-ondas. Para todas as sínteses foram utilizados dois cátions metálicos, ou seja, nitrato de ferro III e nitrato de bismuto III. Na síntese deste óxido misto de ferro e bismuto através do processo hidrotérmico convencional misturou-se os nitratos com excesso de 10% em massa do nitrato de bismuto, então foi adicionada 40mL uma solução 4 molar de hidróxido de potássio (KOH), este funcionando como agente mineralizador, a mistura foi dispersa em ultra-som por 30 minutos, em seguida foi tratada hidrotérmicamente a uma temperatura de 200°C por 24h. Na rota de aquecimento por micro-ondas os nitratos foram misturados com carvão ativado, mecanicamente homogeneizado e compactado na forma de “pellets” de 12mm de diâmetro. Então os “pellets” foram submetidos a 30 minutos de irradiação e depois retirados do forno de micro-ondas e queimados durante 24 horas a temperatura de 500°C. Na síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas os nitratos dos cátions metálicos foram mineralizados também com KOH em seguida colocados em equipamento hidrotérmico assistido por micro-ondas por 30 minutos em temperatura de 200°C. O método hidrotérmico convencional depois de um dia de síntese formou a fase  $\text{BiFeO}_3$  com a presença de uma segunda fase de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  em torno de 14%. A síntese por aquecimento em forno de micro-ondas depois de queimado 24h/500°C formou um sistema trifásico de  $\text{BiFeO}_3 + \text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ . O método hidrotérmico assistido por micro-ondas depois de 30 minutos formou o  $\text{BiFeO}_3$  bem cristalizado e com ausência de fases secundárias.

Outro exemplo da proficuidade do método hidrotérmico assistido por micro-ondas foi relatado por Ji et al (2010), estes sintetizaram o óxido misto  $\text{LiMnO}_2$

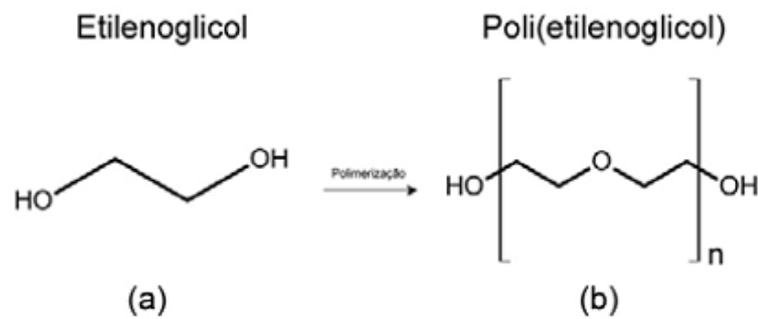
através dos dois métodos, o hidrotérmico convencional (160°C/12h) e o assistido por micro-ondas (160°C/30 minutos), qual através do método hidrotérmico assistido por micro-ondas o tamanho de partícula foi menor (40nm) que o do método hidrotérmico convencional (200nm). O  $\text{LiMnO}_2$  obtido através do método hidrotérmico assistido por micro-ondas apresentou melhores performances eletroquímicas quando comparado com o mesmo óxido obtido pelo método hidrotérmico convencional, mostrando ser um caminho efetivo na síntese do  $\text{LiMnO}_2$  com aplicação como material catódico para ser utilizado em baterias de lítio.

Contudo, com estas vantagens evidenciadas, o método hidrotérmico assistido por micro-ondas é o método de escolha para este trabalho, pois é um processo que apresenta uma cinética mais acelerada, com possibilidade de controle morfológico do material devido possibilidade de variação dos agentes mineralizadores, temperatura, tempo e ainda com chance de realizar sínteses assistida por direcionadores (templates) como polietilenoglicol (PEG).

### **3.3 – O polietilenoglicol (PEG)**

O polietilenoglicol (PEG), também conhecido com polioxietileno ou oxido de polietileno é um polímero sintético de condensação produzido a partir do etilenoglicol (Figura 05) disponível em uma gama de pesos moleculares. Estes polímeros com massa molecular abaixo de 100000 são usualmente denominados de polietilenoglicol (PEG) e acima são denominados de oxido de polietileno (PEO). Suas moléculas são anfipáticas, ou seja, podem se solubilizar em água e também em vários solventes orgânicos como diclorometano, etanol, tolueno, acetona e clorofórmio.

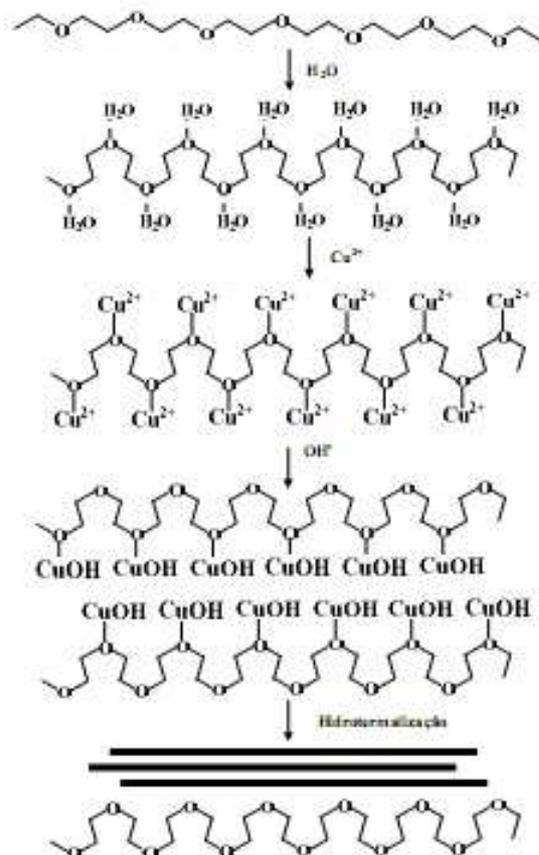
Os PEG de baixas massas moleculares (<1000) apresentam-se na forma de líquidos viscosos e sem cor, enquanto que altas massas moleculares apresentam-se na forma de ceras brancas com pontos de fusão proporcionais as suas massas moleculares até um limite superior cerca de 67°C (BAILEY, 1976).



**Figura 05:** Reação de polimerização do etilenoglicol. (a) Estrutura do etilenoglicol. (b) Estrutura do Polietilenoglicol (PEG).

O PEG é um polímero surfactante, barato e benigno ao meio ambiente (HELDEBRANT et al. 2003). Este polímero tem sido usado na síntese de vários materiais importantes com estruturas morfológicas especiais (CAO, 2004; KEYSON, 2008; GAO, 2011; KASHID, 2011; ZHANG, 2007).

Cao et al (2004) sintetizaram nanofios e nanobastões de óxido de cobre através do método hidrotérmico de fase-solução, utilizando na síntese o surfactante não aniônico o polietilenoglicol (PEG) como direcionador de estrutura. Foi observado que o comprimento das nanoestruturas pode ser controlado pela aplicação de PEG com diferentes pesos moleculares. Os autores propuseram uma rota sintética direcionada por PEG para estruturas unidimensionais obtidas (Figura 06).



**Figura 06:** Rota química proposta para a obtenção de óxido de cobre assistida com PEG (CAO, 2004).

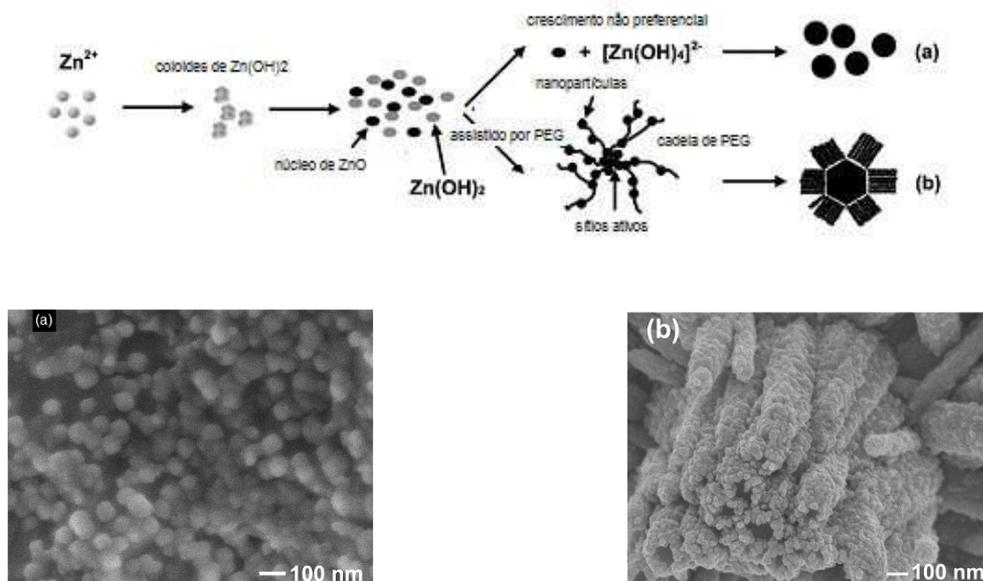
Nesta proposta de mecanismo, o polietilenoglicol apresenta uma conformação estável em forma de zigue-zague em condição de pureza. Na presença de água, íons de cobre II e o agente mineralizador (base química) apresentam uma interação entre o cobre e os oxigênios do PEG, para então, após tratamento hidrotérmico, as estruturas unidimensionais serem formadas.

Em outro trabalho com o mesmo óxido Keyson et al (2008) sintetizaram estas nanoestruturas em presença e na ausência de PEG 400, utilizando como agente mineralizador o  $NH_4OH$  através do método hidrotérmico assistido por micro-ondas. Na presença de PEG 400 foi possível observar nanoestruturas como morfologia semelhante a ouriços do mar. Na sua ausência, a formação regular dos ouriços desaparece completamente. Ou seja, os autores observaram que ainda que se tenha uma estrutura cristalina de óxido de cobre, não se obteve, em termos

microestruturais, qualquer organização especial da microestrutura. A microestrutura resultante da reação sem PEG revela que o Polietilenoglicol funcionou como modelador das estruturas obtidas.

Estruturas unidimensional de óxido de zinco através da síntese hidrotérmica assistida por PEG 400 foram estudadas por Le et al (2003), estes demonstram que a utilização deste direcionador tem papel crucial na formação dos nanofios e nanobastões.

Zeng et al (2009) também sintetizaram ZnO via síntese hidrotérmica assistida por PEG e observaram que este tem um importante papel formação das nanoestruturas com morfologia de flores conforme mecanismo e MEV da Figura 07.



**Figura 07:** Rota química proposta para a obtenção de óxido de zinco com PEG (ZENG, 2009).

É possível observar através das microscopias eletrônica de varredura (MEV) obtidas por Zeng et al (2009) que a rota utilizando o PEG, o material apresentou-se mais aglomerado. Também foi observado que sem PEG apenas foram formadas partículas menores que 80nm. Os resultados revelaram que, sem PEG não há força motriz suficiente para crescer o feixe haste da flor de ZnO. Portanto, fica evidenciado

a importância de um direcionador com modulador de estruturas especiais para materiais.

### **3.4 – Biodiesel**

Combustíveis a diesel são de fundamental importância na economia dos países em desenvolvimento, pois são utilizados para gerar a energia dos transportes de produtos da indústria e agricultura, como por exemplo, tratores a diesel e em bombas do setor da agrícola. A alta demanda por energia é sempre acompanhada pelo crescimento do transporte, e no mundo industrializado gera problemas de poluição causados pela grande utilização destes combustíveis fósseis. Assim, faz-se necessário o desenvolvimento de fontes de energias alternativas com duração ilimitada e com menor impacto ambiental quando comparada a tradicional. Isto tem estimulado um interesse por fontes alternativas aos combustíveis derivados de petróleo. Uma fonte alternativa ao diesel derivado de petróleo é o biodiesel (MEHER, 2006).

De acordo com a Resolução 042, de 24 de novembro de 2004, da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), o biodiesel é definido como um combustível composto de alquil-ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou gorduras animais, sendo um biocombustível renovável, biodegradável e ecologicamente correto (Resolução ANP N°42, 2005). O biodiesel tem sido objeto de estudo no mundo inteiro por ser uma alternativa atrativa que apresenta uma série de vantagens: (1) fonte renovável; (2) limitação de emissões de gases de efeito estufa por causa do ciclo fechado de dióxido de carbono; (3) perfis mais baixos de emissão, especialmente gases de combustão com teor enxofre; (4) crescimento potencial na economia rural; (5) biodegradabilidade; (6) utilização sem muitas modificações no motor a base de petrodiesel; (7) bom desempenho do motor; (8) combustão melhorada devido ao seu conteúdo de oxigênio, (9) baixa toxicidade e (10) a possibilidade de mistura em qualquer proporção com combustíveis diesel a base de petróleo (DORADO, 2003; VICENTE, 2004; LÓPEZ, 2005).

### 3.5 – Material graxo para fonte de síntese de biodiesel

Os óleos vegetais e gorduras animais são as matérias-primas para fabricação de biocombustíveis. As gorduras e os óleos localizados em animais e plantas pertencem à classe de substâncias de origem biológica denominada de lipídeos. Os lipídeos são formas eficientes de armazenamento de energia metabólica. Quimicamente, os óleos e gorduras animais e vegetais consistem de moléculas de triacilglicerídeos, as quais são constituídas de três ácidos graxos de cadeia longa ligado na forma de ésteres a uma molécula de glicerol. Esses ácidos graxos variam na extensão da cadeia carbônica, no número, orientação e posição das duplas ligações (RAWN, 1983; ALLINGER, 1978).

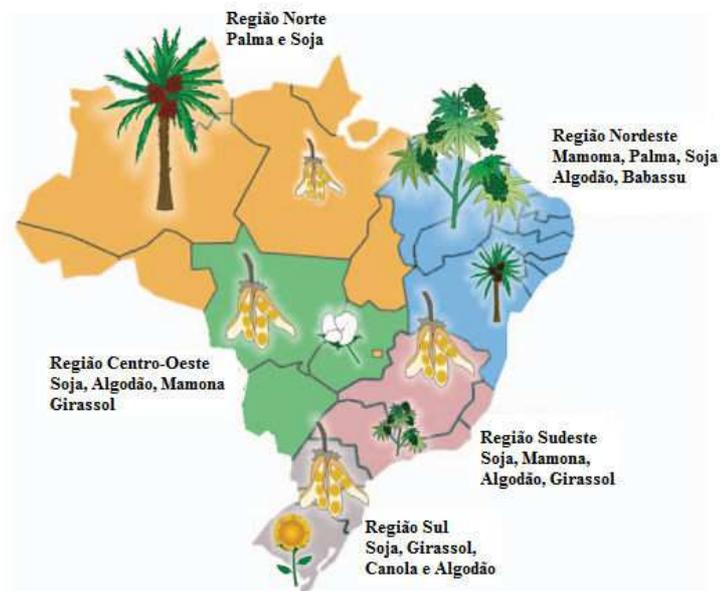
Estas gorduras animais e óleos vegetais necessitam ser convertidos em alquil ésteres, pois a maior razão para esta necessidade é a viscosidade cinemática que, no biodiesel, é muito próxima daquela do diesel de petróleo. A alta viscosidade de matérias graxas não transesterificadas conduz a sérios problemas operacionais nos motores diesel, tais como ocorrência de depósitos em várias partes do motor (KNOTHE, 2006).

### 3.6 – Óleo de Soja

A soja (*Glycine sp*) é considerada a cultura mais importante do Brasil. Os anos de 2010 e 2011 foram marcados com uma boa safra (PITOMBEIRA, 2011). Ainda na safra 2010/2011, em uma área plantada de 103,5 milhões de hectares, foram produzidos 262,7 milhões de toneladas de grão no mundo. O Brasil ocupa uma posição de destaque, pois é o segundo maior produtor mundial desta leguminosa, ficando apenas atrás dos Estados Unidos. O Brasil produziu 75 contra 90,6 milhões de toneladas deste grão na safra 2010/2011 nos EUA, e ainda exporta 1,6 milhões de toneladas de óleo (EMBRAPA, 2011). Estes dados corroboram com o que é tema atual e global, ou seja, o Brasil é potencialmente um país que tem capacidade de gerar recursos renováveis em grande escala.

O grão desta oleaginosa contém em média de 21% de óleo (ALBRECHT 2008), sendo que sua composição apresenta o seguinte perfil de ácidos graxos em porcentagem em massa: ácido mirístico (0,1%), palmítico (10,6%); esteárico (4,8%); oléico (22,5%), linoleico (52,3%), linolênico (8,2%) e outros (1,5%), totalizando 15,5% de ácidos graxos saturados (CANAKCI, 2003; DI SERIO, 2006).

O óleo de algodão é a terceira matéria prima mais importante para a fabricação do biodiesel nacional ficando atrás apenas da soja e do resíduo de suínos (ROYO, 2010). De acordo com Pinto et al (2005), a soja ocupa um lugar especial entre as diversas culturas que são agricultadas no Brasil, conforme ilustrado na Figura 08. Esta planta leguminosa é cultivada em muitos estados do país e é responsável por aproximadamente 90% do total de óleos vegetais produzidos. Esta participação no mercado é principalmente devido a exportação das sementes *in natura*, sendo assim uma importante fonte de divisas para o Brasil.



**Figura 08** – Fontes de Biodiesel de acordo com as regiões brasileiras (PINTO et al., 2005).

### 3.7 – Obtenção de Biodiesel

Os óleos vegetais além de apresentarem uma viscosidade cinemática alta, não podem ser utilizados diretamente como combustível, pois possuem outras impurezas como ácidos graxos livres, fosfolipídeos, esteróis e água (MEHER, 2006). Existem várias metodologias descritas na literatura que objetivam diminuir a viscosidade da fonte lipídica, ou seja, obtenção de biodiesel, dentre as quais se destacam a transesterificação, esterificação direta, hidroesterificação seguida de transesterificação (SUAREZ, 2009).

Das várias metodologias descritas na literatura para obtenção do biodiesel, a transesterificação de óleos vegetais é o método de escolha, principalmente porque as características físicas dos alquil ésteres de ácidos graxos são muito próximas daquelas do diesel (MA, 1999; SHUCHARDT, 1998; KNOTHE, 2006). Além disso, este processo relativamente simples reduz a massa molecular para um terço quando comparado aos triacilgliceróis, como também diminui a viscosidade e aumenta a volatilidade (PINTO, 2005).

Quando um álcool é capaz de deslocar outro álcool de um éster, a reação é denominada de alcoólise, ou seja, cisão por intermédio de um álcool. A alcoólise de um éster é batizada de reação de transesterificação (MORRISON, 1992). Conforme ilustrado na Figura 09, a transesterificação de triacilgliceróis produz alquil ésteres de ácidos graxos e glicerol (Figura 9 c), a camada de glicerol se estabelece na parte inferior do recipiente onde ocorre a reação. Diglicerídeos e monoglicerídeos se apresentam como substâncias intermediárias neste processo (Figura 9 a e b). A presença de um catalisador acelera esta conversão (MEHER, 2006). Os passos das reações são reversíveis e um pequeno excesso de álcool é utilizado com o objetivo de deslocar o equilíbrio em direção a formação dos alquil ésteres de ácidos graxos, ou seja, do biodiesel (NOUREDDINI, 1997). A reação de transesterificação torna-se mais rápida em condições supercríticas ou em presença de um catalisador. Vários artigos e revisões apontam que as reações de transesterificação podem ser aceleradas por diferentes tipos de catálise. A catálise homogênea alcalina, na qual o catalisador básico homogêneo (ex.: metóxido de sódio) é utilizado; e a homogênea ácida, o catalisador ácido (ex.: ácido sulfúrico) na mesma fase líquida dos reagentes é aplicado. A catálise heterogênea alcalina é caracterizada por utilizar catalisador



é devido esta transesterificação apresentar uma cinética muito mais rápida quando comparada com a transesterificação heterogênea (WANG, 2007a). Porém, a reação de transesterificação empregando um catalisador homogêneo básico, como por exemplo, o hidróxido de sódio apresenta desvantagens, principalmente na etapa de separação e purificação do alquil éster de ácido graxo (biodiesel), na remoção do catalisador do produto, na dificuldade de recuperação da glicerina, que exige etapas de remoção dos produtos saponificados, neutralização e concentração (FUKUDA, 2001). A água utilizada na purificação através de sucessivas lavagens torna-se alcalina e requer tratamento. Além disso, uma fonte lipídica com alto teor de ácidos graxos livres e água interferem na reação (FUKUDA, 2001). E ainda, segundo Sreeprasanth et al (2006), a catálise homogênea oferece problemas de corrosão aos equipamentos utilizados.

De acordo com Bournay et al (2005), no processo industrial de obtenção de biodiesel, o catalisador hidróxido de sódio ou metilato de sódio é geralmente o escolhido para transesterificação homogênea. O sódio é recuperado depois da reação como glicerato de sódio, metilato de sódio, sabões de sódio, onde todos estão presentes na fase glicerol. Então, uma neutralização com ácido clorídrico se faz necessária para neutralizar estes sais. Neste caso o glicerol é obtido em uma solução contendo cloreto de sódio, ou seja, o procedimento catalítico homogêneo origina em adição de etapas no processo de produção, as quais levam tempo e acarretam em custos e prejuízos ao meio ambiente

Na catálise homogênea ácida, uma vantagem sobre a catálise homogênea básica é a sua baixa suscetibilidade quando ácidos graxos livres estão presentes no material de partida. No entanto, a transesterificação ácido catalisada é especialmente sensível à presença de água. De acordo com Canakci et al (1999) foi demonstrado que uma pequena quantidade de água; 0,1% em massa, presente na mistura reacional foi capaz de afetar o rendimento do ésteres resultantes da transesterificação e na presença de 0,5% em massa de água a transesterificação foi completamente inibida. Segundo Srivastava et al (2000), o processo de transesterificação utilizando catalisador ácido homogêneo é cerca de 4000 vezes mais lento do que o processo homogêneo utilizando um catalisador básico.

Devido a estas desvantagens, o desenvolvimento de catalisadores que se apresentam em fase diferente dos demais participantes da reação (catalisador heterogêneo) com a finalidade de produção de biodiesel é, na atualidade, uma área de pesquisa muito ativa e dinâmica na área acadêmica (DABDOUB, 2009; WEN, 2011; ENDALEW, 2011).

A catálise heterogênea para produção de biodiesel é interessante, pois sua utilização na reação de transesterificação simplifica muito e economiza o pós-tratamento dos produtos nas etapas subsequentes a reação que é a etapa de separação e purificação. Além disso, o uso de catalisadores heterogêneos não produz sabões através da neutralização de ácidos graxos livres e saponificação das triglicérides (VICENTE, 2004). Então a catálise heterogênea é ambientalmente correta, pois evita passos dispendiosos de neutralização e separação, principalmente em escalas maiores, tendo como resultado um produto mais puro e um co-produto (glicerina) sem contaminantes, ou seja, maior qualidade e como consequência maior valor agregado.

No entanto, a reação que emprega catálise heterogênea também exige condições de reação extrema, ou seja, altas temperaturas e pressões, enquanto o rendimento de éster metílico e o tempo de reação ainda são desfavoráveis em comparação com os catalisadores alcalinos (VICENTE, 2004; DABDOUB, 2009; PUGNET, 2010). De acordo com Singh et al (2007), estas condições mais enérgicas são devido ao fato de que o processo ocorre em um sistema trifásico (óleo:álcool:catalisador) o que prolonga a transferência de massa durante a transesterificação. Yang et al (2007) avaliaram o óxido de zinco em temperaturas brandas (65°C) e nas condições testadas não ocorreu a reação de transesterificação.

Na literatura podem ser encontrados diversos tipos de catalisadores heterogêneos que, em geral, podem ser classificados em três grande grupos: catalisadores sólidos alcalinos, catalisadores sólidos ácidos e enzimas imobilizadas (PINTO, 2005; MEHER, 2006; DABDOUB, 2009; ENDALEW, 2011). Dentre estes catalisadores, muitos óxidos de metais de transição têm sido amplamente aplicados na obtenção de biodiesel ora atuando como o próprio catalisador, ora atuando como suporte catalítico.

Reedy et al (2006) testaram óxidos metálicos nanométricos como catalisadores para transesterificação do óleo de soja em temperatura ambiente utilizando 1mmol de catalisador (0,056g), 4,4g do óleo e 15mL de metanol, agitando vigorosamente a mistura reacional durante 24 horas. Os catalisadores nanoestruturados com seus respectivos tamanhos de cristalito – TC - (TC em nm) e áreas superficiais - S - (S em  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ) utilizados foram CaO em pó (TC = 20; S=90  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ); CaO em forma de pellets (TC = 20; S=90); CaO em pó (TC = 40; S=20); CaO em forma de grânulos (TC= 40; S=20); MgO em pó (TC = 4; S=600); ZnO em pó (TC = 10; S=70); óxido de alumínio amorfo (S=550);  $\text{TiO}_2$  amorfo (S=500) e  $\text{CeO}_2$  (TC = 7; S=50). Os óxidos de cálcio (CaO) foram ativos, apresentando 99% de conversão nas condições testadas, o óxido de magnésio apresentou apenas 6% de conversão no tempo de 24 horas e os demais catalisadores não apresentaram conversão, mesmo quando prolongado o tempo por mais de 24 horas. Essa baixa atividade dos demais catalisadores pode estar relacionada às condições brandas de reação (temperatura ambiente). O óxido de cálcio apresentou uma atividade significativa, porém segundo Kouzu et al (2008), em seus estudos com CaO, também na obtenção do biodiesel, observaram a presença de sabões da cálcio, o que é uma desvantagem quando da utilização deste catalisador, portanto, possivelmente este catalisador não está promovendo apenas uma catálise homogênea.

Em outro trabalho utilizando óxidos metálicos como catalisador, Singh *et al* (2008) avaliaram o  $\text{PbO}$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ , MgO, ZnO, CaO e  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  frente a transesterificação do óleo de soja com metanol utilizando uma proporção 1:7 respectivamente; uma massa fixa de 2g para cada catalisador e um tempo de residência de 2 horas em três temperaturas diferentes (75, 150 e 215°C). Quanto às caracterizações destes catalisadores foram determinadas as áreas superficiais, acidez e/ou basicidade, e lixiviação do metal em biodiesel e glicerol. O MgO e o  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  mostraram uma tendência crescente em termos de rendimento, porém em uma temperatura de 75°C o rendimento foi abaixo de 5%. Na temperatura de 225°C estes óxidos apresentaram rendimentos de 74 e 89%, respectivamente. No geral, os óxidos de chumbo testados apresentaram maiores rendimentos quando comparados com os demais, apesar das baixas áreas superficiais. A conversão do ZnO foi de 45% em uma temperatura de 150°C e com um aumento da temperatura para 225°C ocorreu uma queda na conversão. O CaO apresentou melhor rendimento (46,81%) a

uma temperatura de 75°C. O autor não atribui especificamente o porquê do  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  ter apresentado maior conversão sob uma temperatura de 150°C, e praticamente o mesmo rendimento em 225°C, apesar da área superficial do  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  ( $0.98 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ) mostrar-se relativamente baixa quando comparada com a área superficial do  $\text{MgO}$  ( $157,4 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ), onde o  $\text{MgO}$  também apresenta maior basicidade e praticamente a mesma lixiviação.

Em outro trabalho, Di Serio et al (2006) investigaram a possibilidade da aplicação de uma hidrotalcita calcinada (CHT), de óxidos de magnésio comercial ( $\text{MgO}_{(c)}$ ) e outros três óxidos de magnésio sintetizados através da calcinação utilizando diferentes precursores, e com o  $\text{MgO}_{(I)}$  utilizou-se o precursor nitrato de magnésio; o  $\text{MgO}_{(II)}$  utilizou-se o do hidróxido de magnésio e o  $\text{MgO}_{(III)}$  utilizou-se uma mistura de carbonato de magnésio e o hidróxido de magnésio. Todos estes óxidos foram testados frente a transesterificação metílica do óleo de soja a temperatura de 100°C, 2g de óleo; 0,44g de metanol e 0,2g do catalisador. A hidrotalcita calcinada (CHT) e o  $\text{MgO}_{(III)}$  foram os mais ativos catalisadores nesta temperatura, enquanto que o outros catalisadores de  $\text{MgO}$  apresentaram baixas performances. A maior atividade do  $\text{MgO}_{(III)}$ , quando comparado aos outros catalisadores de óxido de magnésio, os autores atribuíram a presença de alta concentração de sítios básicos muito fortes do  $\text{MgO}_{(III)}$ . Com relação a hidrotalcita calcinada (CHT) que apresentou semelhante concentração de sítios básicos e menor área superficial, quando comparada com  $\text{MgO}_{(III)}$ ; esta apresentou um rendimento maior que o  $\text{MgO}_{(III)}$ . O autor atribuiu a estrutura física da hidrotalcita calcinada (CHT), que esta possui maiores poros de  $>>20\text{\AA}$  contra  $< 10\text{\AA}$  do  $\text{MgO}_{(III)}$ . A presença de grandes poros na hidrotalcita favorece a reação, tornando os sítios ativos mais acessíveis para as moléculas de triglicerídeos volumosos. Este trabalho evidencia que o mesmo óxido pode apresentar resultados diferentes, dependendo dos precursores utilizados na síntese, resultando em materiais com características texturais diferentes.

Ainda no que se trata da catálise heterogênea frente a transesterificação de óleos vegetais, Jitputti et al (2006) aplicaram os seguintes catalisadores:  $\text{ZrO}_2$ ;  $\text{ZnO}$ ;  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$ ;  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ; zeólita  $\text{KNO}_3/\text{KL}$  e  $\text{KNO}_3/\text{ZrO}_2$  na transesterificação do óleo bruto de palma e no óleo bruto de coco utilizando o metanol na proporção em mol de 6:1, a uma temperatura de 200°C, 350 rpm, 3% de catalisador em massa em relação

ao peso do óleo utilizado. Os catalisadores  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  ;  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$  e  $\text{ZnO}$  apresentaram maiores atividades frente aos dois óleos utilizados. A ordem decrescente de atividade frente ao óleo bruto de palma foi  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2 > \text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2 > \text{ZnO} > \text{KNO}_3/\text{ZrO}_2 > \text{zeólita KNO}_3/\text{KL} > \text{ZrO}_2$ ; e frente ao óleo de côco foi  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2 > \text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2 > \text{ZnO} > \text{zeólita KNO}_3/\text{KL} > \text{KNO}_3/\text{ZrO}_2 > \text{ZrO}_2$ . Não foi observada a formação de sabão em nenhum biodiesel formado através da aplicação dos catalisadores heterogêneos avaliados. Porém, através de estudos de desativação e reativação, os dois catalisadores mais ativos (super ácidos) podem estar sofrendo lixiviação do grupo sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) e a catálise pode estar ocorrendo tanto pela rota homogênea como heterogênea. Os autores não realizaram nenhuma caracterização dos catalisadores utilizados e por isso não atribuíram resultados a área superficial, tamanho de poro ou força ácida e/ou básica.

Bournay et al (2005) pertencentes ao Instituto Francês de Petróleo (IFP) desenvolveram um processo catalítico industrial heterogêneo utilizando um óxido misto de alumínio e zinco. Eles relataram que esta catálise ocorreu realmente através da rota heterogênea, sem perda do catalisador, com alto rendimento de biodiesel dentro das especificações européias, e a glicerina apresentando-se límpida e incolor com alto teor de pureza. A fonte lipídica utilizada foi o óleo de canola, o qual foi submetido a altas temperaturas e pressões, porém os autores não especificam quais, nem também método de obtenção do catalisador e suas caracterizações.

Ainda com relação ao óxido misto de alumínio e zinco ( $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ) Pugnet et al (2010) também pertencentes ao IFP, realizaram testes com este catalisador frente ao óleo de colza com metanol. O catalisador foi obtido através da mistura de pseudo-boehmita, óxido de zinco, água destilada e ácido nítrico, onde esta mistura foi amassada durante 45 minutos, e a massa cerâmica foi submetida a processos de extrusão. Então o produto da extrusão foi seco a  $120^\circ\text{C}$  e então calcinado a  $700^\circ\text{C}$  durante algumas horas. Estes catalisadores possuem área superficial de  $190 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ . Uma porção dos catalisadores extrusados foram separados e transformados em pó. As condições otimizadas experimentalmente foram as seguintes: temperatura de  $200^\circ\text{C}$ , 4% de catalisador em relação a massa do óleo, relação em mol metanol/óleo de 27/1 e uma rotação de 800rpm. Foi demonstrado que o estudo do catalisador aluminato de zinco apresenta atividade equivalentes ou às vezes inferiores ao da

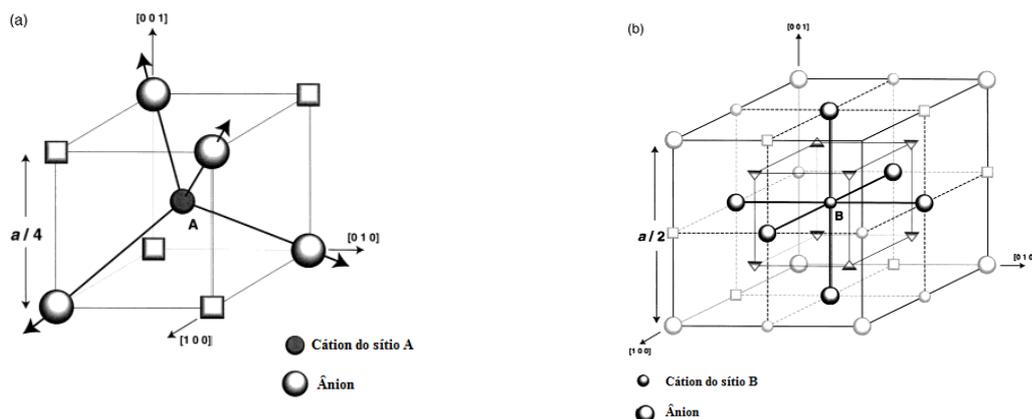
literatura, todavia, apresenta uma excelente estabilidade sob condições severas de reação, não sofrendo lixiviação, o que é importante para assegurar que o processo catalítico foi realmente heterogêneo. E ainda, o rendimento do biodiesel não foi afetado quando a presença de água nos reagentes.

Yan et al (2009) sintetizaram o óxido de zinco e óxidos mistos de lantânio e zinco, com a finalidade também de utilizá-los como catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel. Estes catalisadores foram sintetizados através do método de co-precipitação, partindo-se dos nitratos dos cátions metálicos diluídos em água destilada. A relação em mol de Zn:La foram 1:0; 1:1; 3:1; 9:1 e 0:1. As misturas reacionais nas proporções anteriormente definidas foram misturadas com uma solução 2 molar de uréia, e então colocadas em ebulição por quatro horas, em seguida os catalisadores foram secos por 8 horas a uma temperatura de 150°C e então submetidos a uma pré-calcinação programada de 250°C; 300°C; 350°C e 400°C, para então aplicar uma calcinação a uma temperatura de 450°C durante um período de oito horas. Estes foram denominados de acordo com a composição em mol; Zn<sub>10</sub>La<sub>0</sub>; Zn<sub>1</sub>La<sub>1</sub>; Zn<sub>3</sub>La<sub>1</sub>, Zn<sub>9</sub>La<sub>1</sub> e Zn<sub>0</sub>La<sub>10</sub> respectivamente. Os catalisadores Zn<sub>3</sub>La<sub>1</sub>, Zn<sub>0</sub>La<sub>10</sub> e Zn<sub>10</sub>La<sub>0</sub> (ZnO) foram testados na transesterificação de 126g de óleo de soja, 180g de metanol e 3g de catalisador, onde o Zn<sub>3</sub>La<sub>1</sub> apresentou maior atividade do que os demais, porém este catalisador apresentou uma mistura de três fases (ZnO, La<sub>2</sub>CO<sub>5</sub> e LaOOH), onde o autor não correlacionou qual(is) da(s) fase(s) está(ao) realmente promovendo a catálise. Em uma temperatura de 200°C e nas mesmas razões molares dos reagentes anteriormente citadas foram realizados testes mostrando que todos os pós atingiram altos rendimentos. O óxido de zinco apresentou um rendimento equivalente aos demais catalisadores.

Muitos óxidos metálicos examinados frente à transesterificação de óleos e/ou gorduras são obtidos através de processos que utilizam altas temperaturas e/ou longos tempos de síntese (DI SERIO, 2006; LÓPEZ, 2007 ;YAN ,2009 & PUGNET, 2010), e outros comprados diretamente de fornecedores (JITPUTTI, 2006; YANG, 2007 & SINGH, 2008). Através do método HMO, existe a possibilidade dos catalisadores aluminato de zinco e óxido de zinco serem obtidos através de curtíssimos tempo de reação e baixas temperaturas economizando energia e tempo, com possibilidade de aplicação como catalisadores na obtenção de biodiesel.

### 3.9 – O espinélio aluminato de zinco ( $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ )

A estrutura cristalina do espinélio foi determinada independentemente por Bragg, 1915 e Nishikawa<sup>2</sup>, 1915 *apud* Sickafus, 1999. O termo espinélio engloba uma grande gama de compostos que tem em comum a fórmula  $\text{A}^{2+}\text{B}^{3+}\text{O}_4$ , os quais possuem dois cátions em sua composição: um cátion com grau de oxidação 2+ e outro com grau de oxidação 3+, onde A e B representa genericamente estes cátions (Bragg, 1915). A estrutura do espinélio é caracterizada pela distribuição dos cátions em dois tipos de vacâncias: tetraédrica e octaédrica. Verwey et al (1947) introduziram as designações espinélio normal e espinélio inverso para limitar as configurações dos cátions nos compostos com estrutura do espinélio. No espinélio normal 2-3 ( $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  por exemplo), onde 2 e 3 se refere ao material composto por cátions divalentes e trivalentes, onde os cátions minoritários ( $\text{Zn}^{2+}$ ) ocupam os sítios **A** tetraédricos (Figura 10 a), e os cátions trivalentes majoritários ( $\text{Al}^{3+}$ ) residem os sítios **B** octaédricos (Figura 10 b). No espinélio inverso 4-2 (ex.:  $\text{TiMg}_2\text{O}_4$ ) onde os números 4 e 2 representam os espinélios que possuem cátions com número de oxidação tetravalente e divalente, respectivamente. Os sítios A são inteiramente preenchidos pelos cátions divalentes majoritários ( $\text{Mg}^{2+}$ ) enquanto que os sítos B são ocupados pelos divalentes majoritários ( $\text{Mg}^{2+}$ ) e minoritariamente pelos cátions tetravalentes ( $\text{Ti}^{4+}$ )



**Figura 10**– Esquema do espinélio ideal. (a) sítios de rede tetraédricos e (b) sítios de rede octaédricos (Sickafus, 1999).

<sup>2</sup> Nishikawa, S. Structure os Some Crystals of the Spinel Group. **Proc. Math. Phys. Soc. Tokio**. Vol.8, p. 199-209, 1915.

O cátion  $A^{2+}$  pode ser representado por vários íons bivalentes metálicos como Zn, Mg, Cu, Fe, Mn, Ni, Co, Ba, Sr e Cd e o cátion  $B^{3+}$  por diversos metais trivalentes como Al, Fe, Mn, Cr, Zn, Ge etc , onde o  $ZnAl_2O_4$  é considerado do tipo espinélio normal (MASLENNIKOVA, 2001).

O aluminato de zinco ocorre naturalmente na forma do mineral Gahnita (Figura 11) e apresenta dureza entre 7,5 e 8,0, densidade mensurável de  $4,38 - 4,60 \text{ g.cm}^{-3}$ , densidade calculada de  $4,607 \text{ g.cm}^{-3}$ , é quebradiço e isotrópico, possui índice de refração entre  $1,79 - 1,80$  e grupo especial  $Fd3m$  (MINERAL DATA PUBLISHING VERSION, 2005).



**Figura 11** – Foto do mineral Gahnita, ocorrência natural do espinélio aluminato de zinco.

Fonte: Mineral pertencente ao acervo do Museu de História Natural de Nova Iorque encontrado em Ogdensburg – Nova Jersey. Coleção Particular.

Entre os espinélios, o aluminato de zinco apresenta um interesse especial devido a uma combinação de propriedades desejadas como resistência mecânica, estabilidade térmica, baixa temperatura de sinterabilidade, baixa superfície de acidez e melhor difusão. Por estas razões o aluminato de zinco é utilizado como material cerâmico de alta temperatura (TZING, 1996), material fotoelétrico ultravioleta, revestimentos ópticos e eletrônicos (WU, 2005; EL-NABARAWY, 1995). Alvarez-Pérez et al (2009) investigaram a resposta da cultura de células osteoblásticas

cultivadas em filmes de aluminato de zinco, onde estes não apresentaram efeitos citotóxicos nestas células, porque eles apresentaram uma boa adesão celular, promovendo um crescimento da bioatividade, na diferenciação celular, portanto apresentando um potencial como implantes biomédicos.

Este óxido misto, o aluminato de zinco, é um importante material catalítico, seja como suporte ou aplicado como próprio catalisador. Aguilar-Rios (1995) utilizaram o aluminato como um suporte bimetálico para platina e estanho, onde foi empregado na dehidrogenação do isobutano. Wrzyszc (2001), além de avaliar o  $ZnAl_2O_4$  frente as reações de isomerização do ciclohexano e combustão do tricloroetileno, também testaram este material como suporte do metal platina e paládio frente as mesmas reações catalíticas. O aluminato de zinco foi avaliado como catalisador frente a várias reações orgânicas, como na alquilação do m-cresol em fase gasosa (GRABOWSKA, 2001a); alquilação da 2-hidroxipiridina (GRABOWSKA, 2006); na acetilação de aminas, alcoóis e fenóis livres de solventes (FARHADI, 2010). Walerczyk et al (2011) utilizaram o aluminato de zinco dopado com cobalto na metilação do fenol. Zawadzki et al (2009) também aplicaram o aluminato de zinco como suporte para o cobre ou dopado com o mesmo metal para aplicação na oxidação da fuligem. De acordo com Quintana-Solórzano et al (2008) o  $ZnAl_2O_4$  foi eficiente quando submetido a teste catalítico frente a redução de enxofre na gasolina craqueada, o que é interessante quando se trata de controle da poluição ambiental. Com relação ao controle de poluição, o  $ZnAl_2O_4$  também apresentou atividade catalítica frente a redução de gases de precursores da chuva ácida, o NO e CO, os quais são emitidos por veículos de motor (GIANNAKAS, 2007).

Existem diversos métodos de preparação deste óxido misto de alumínio e zinco e as propriedades e aplicações deste espinélio dependem significativamente da maneira e o método de síntese; os quais são decorrentes dos parâmetros geométricos como tamanho e forma. Costa et al (2006) sintetizaram o aluminato de zinco via reação de combustão, onde foram utilizados os nitratos dos respectivos cátions metálicos e uréia como combustível. Estes foram acondicionados em um bécker de vidro do tipo pirex e colocados em uma placa de aquecimento a  $480^\circ\text{C}$  para ignição, a temperatura da chama atingiu  $820^\circ\text{C}$ , em seguida o material foi acondicionado em mufla pré-aquecida a  $500^\circ\text{C}$  por 10 minutos. O material obtido apresentou a fase majoritária pertencente ao  $ZnAl_2O_4$  em uma fase secundária de

óxido de zinco. O tamanho de cristalito do aluminato de zinco foi de 23,48nm com área superficial de  $125,19\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ . Gama et al (2009) obtiveram o  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  através do método Pechini, utilizando uma solução de relação molar ácido cítrico/metálico 3:1. Em seguida a solução foi homogeneizada utilizando agitação magnética a  $70^\circ\text{C}$  e depois da completa dissolução foi adicionado etilenoglicol. A polimerização ocorreu a  $120^\circ\text{C}$ . A resina foi calcinada a  $400^\circ\text{C}$  por uma hora. Os pós resultantes foram calcinados a  $1000^\circ\text{C}$  por uma hora. Não foram realizadas medidas de áreas superficiais e o tamanho de cristalito foi de 20nm. A temperatura aplicada foi elevada.

Charinpanitkul et al (2009) sintetizaram o aluminato de zinco através do método SOL-GEL, empregando diferentes precursores para a fonte do cátion alumínio (sec-butóxi de alumínio, nitrato de alumínio e isopropóxi de alumínio) e fixou o precursor para a fonte do cátion zinco ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2.6\text{H}_2\text{O}$ ). O precursor de alumínio foi dissolvido em etanol e agitado durante 20 minutos com etilacetato, então foi adicionado água deionizada, ácido nítrico na solução resultando do SOL. Em seguida foi adicionada a fonte de zinco. A solução resultante foi calcinada em  $350^\circ\text{C}$ ,  $400^\circ\text{C}$ ,  $450^\circ\text{C}$ ,  $500^\circ\text{C}$ ,  $550^\circ\text{C}$  e  $600^\circ\text{C}$ . Apenas a amostra calcinada a  $350^\circ\text{C}$  não formou a fase desejada. Em outro trabalho Kurajica et al (2008) também sintetizaram  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  através do método SOL-GEL com e sem agente quelante, porém utilizaram uma metodologia muito alongada para se obter o gel. Além disso, o produto desejado só foi obtido a partir de  $300^\circ\text{C}$  a  $1000^\circ\text{C}$  durante duas horas de calcinação. Foram mensuradas as áreas superficiais dos pós que foram submetidos a tratamento térmico a  $700^\circ\text{C}$  por duas horas com e sem agente quelante. Estas áreas foram 43,1 e  $62,6\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ , respectivamente.

Van Der Laag et al (2004); sintetizaram o  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  através da síntese do estado sólido, onde estes utilizaram uma quantidade equimolar de óxido de zinco e gama alumina ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). A mistura de óxidos foi acondicionada em um container e homogeneizada com água destilada. Em seguida, os reagentes foram secos a uma temperatura de  $110^\circ\text{C}$  por duas horas. Os aglomerados formados foram desagregados em almofariz, para então o material ser submetido a uma temperatura de  $1000^\circ\text{C}$  durante um período de oito horas, resultando em aluminato de zinco monofásico. Contudo os autores relatam que outras amostras calcinadas sob temperaturas de  $800^\circ\text{C}$  em tempos de oito e doze horas apresentaram fases secundárias.

Nikumbh et al (2010) sintetizaram o  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  utilizando diferentes precursores dicarboxilados como o succinato, glutarato, fumarato e o adipato. Estes sais dicarboxilados de alumínio e zinco foram preparados através do método de co-precipitação, utilizando na mistura reacional o sal dicarboxilato, uréia e o cloreto do metal. Estes foram dissolvidos em água deionizada, onde permaneceram a  $70^\circ\text{C}$  durante três horas. Então, o precipitado formado foi calcinado a uma temperatura de  $850^\circ\text{C}$  por duas horas. Foi observado que dependendo do precursor há a formação do material com tamanho de partículas e áreas superficiais diferentes. Com o precursor fumarato, o tamanho de cristalito foi de  $96,91\text{nm}$  e a área superficial foi de  $25,36\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  e utilizando o precursor adipato, ocorreu a formação do aluminato com tamanho de cristalito de  $35,52\text{nm}$  e área superficial  $59,57\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ . Farhadi et al (2010) igualmente sintetizaram o  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  através do método de co-precipitação, sem precursores e utilizando amônia como agente precipitante. O corpo de chão foi calcinado a uma temperatura de  $600^\circ\text{C}$  por quatro horas, obtendo aluminato de zinco com tamanho de cristalito de  $7,6\text{ nm}$  e área superficial de  $86\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ .

No geral, todas essas técnicas de síntese do aluminato de zinco supracitadas utilizam condições enérgicas, ou seja, temperaturas altas e ainda, longos tempos de síntese, levando a um maior dispêndio de energia e tempo, acarretando em áreas superficiais baixas e maiores tamanhos de cristalitos, quando colocados em paralelo com outras rotas de síntese que aplicam temperaturas mais brandas.

Uma alternativa a métodos que utilizam altas temperaturas é o método hidrotérmico convencional, onde se aplicam temperaturas mais brandas. Zawadzki et al (2000) sintetizaram a partir do nitrato básico de alumínio  $\text{Al}_2(\text{OH})_{6-x}(\text{NO}_3)_x$  com  $x$  aproximadamente igual a um; e acetato de zinco, onde os reagentes foram tratados hidrotérmicamente a uma temperatura de  $170^\circ\text{C}$  por um período de cinco horas, e foi observado que o produto resultante apresentou-se livre de impurezas. Alguns trabalhos de síntese de aluminato através do método hidrotérmico convencional de aluminato de zinco apresentam necessidade de pós-tratamento térmico. Wrzyszc et al (2001) também partiram do mesmo precursor (nitrato básico de alumínio  $\text{Al}_2(\text{OH})_{6-x}(\text{NO}_3)_x$ ; e também do hidróxido de alumínio ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ); utilizando temperatura de  $170^\circ\text{C}$  durante três horas e posterior calcinação a uma temperatura de  $600^\circ\text{C}$  por quatro horas, onde as propriedades texturais foram diferenciadas de acordo com o precursor do cátion alumínio. O  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  proveniente do nitrato básico de alumínio

apresentou maior área superficial ( $184\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ) e menor tamanho de cristalito (5,4nm) quando comparado com o  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  proveniente do hidróxido de alumínio, onde este apresentou área superficial de  $88\text{m}^2.\text{g}^{-1}$  e tamanho de cristalito de 11,2nm.

Grabowska et al (2001) também utilizando precursores diferentes de fonte de cátion alumínio e o acetato de zinco para se obter o  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , neste caso duas amostras uma utilizando o isopropóxi de alumínio e outra o  $\text{Al}_2(\text{OH})_{6-x}(\text{NO}_3)_x$ . O  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , proveniente da aplicação do nitrato básico de alumínio apresentou também apresentou maior área superficial ( $123\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ) e menor tamanho de cristalito (4nm) quando comparado com o  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  sintetizado utilizando o isopropóxi de alumínio. Estes pós foram submetidos a calcinação, porém apresentaram áreas superficiais superiores a outros métodos de síntese (NIKUMBH; 2010; CHARINPANITKUL; 2009). Porém, como foi referenciado anteriormente, existem metodologias que não apresentam necessidade de pós-tratamento térmico. Chen et al (2002a) sintetizaram aluminato de zinco sem a necessidade de pós-tratamento em condições hidrotérmicas convencionais, partindo do nitrato de alumínio e acetato de zinco, no entanto, primeiramente foi obtida a boehmita ( $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ ), para então ser formada uma suspensão deste pó, e posterior adição do acetato de zinco. Em seguida foi adicionado o agente mineralizador hidróxido de amônio. As condições hidrotermais para a formação do aluminato de zinco monofásico foi um tratamento a uma temperatura de  $260^\circ\text{C}$  por vinte horas, entretanto foi observado que o mesmo tempo e temperatura de  $180^\circ\text{C}$  foram observadas as fases de boehmita e óxido de zinco; já na temperatura de  $200^\circ\text{C}$  começa a aparecer os picos referentes ao  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , porém a fase boehmita ainda persistiu. Em temperaturas maiores que  $210^\circ\text{C}$  começa a aparecer as bandas largas de aluminato de zinco monofásico. Em  $245^\circ\text{C}$  e  $260^\circ\text{C}$  foi possível observar o aluminato de zinco monofásico. Também foi observado pelos autores que o tempo de tratamento hidrotérmico foi essencial, pois tempos menores que doze horas a  $260^\circ\text{C}$  a fase final apresentava uma segunda fase constituída de boehmita, no entanto o tempo acima de 15 horas, nesta mesma temperatura de tratamento o  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  foi sintetizado com sucesso. O autor relata ainda a dificuldade de se obter este óxido misto de alumínio e zinco, onde tentativas de se obtê-lo com outros precursores como  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  e  $\text{Al}(\text{OH})_3$  ou  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  e  $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$  ou  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  e  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , falharam. Observa-se uma dificuldade de se obter este óxido misto de alumínio e zinco utilizando temperaturas baixas, sendo necessários tempos

prolongados de sínteses. Ainda, existem procedimentos em que o reagente de partida necessita ser preparado previamente acarretando em etapas delongadas, como é o caso do precursor nitrato básico de alumínio e zinco ( $\text{Al}_2(\text{OH})_{6-x}(\text{NO}_3)_x$ ), o qual se gasta dias para ser preparado em laboratório (ZAWADZKI, 2000; GRABOWSKA, 2001b; WRZYSZCZ, 2001) e o precursor bohemita ( $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ ) o qual precisa ser sintetizado em uma etapa anterior (CHEN, 2002a). No mesmo ano, Chen et al 2002b sintetizaram o  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  a partir dos cloretos metálicos utilizando como agente mineralizador o hidróxido de amônio em temperaturas relativamente altas ( $185^\circ\text{C}$  e  $245^\circ\text{C}$ ), para um processo hidrotérmico, por um tempo constante de vinte horas. Em temperaturas abaixo de  $125^\circ\text{C}$ , foi observada a presença de uma dupla camada de hidróxido de alumínio e zinco (Zn-Al-LDH). Em experimentos com temperaturas de  $155^\circ\text{C}$  e  $185^\circ\text{C}$  apresentaram além do  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  outras fases minoritárias de  $\beta\text{-Al}(\text{OH})_3$  e  $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$  respectivamente. Na temperatura de  $245^\circ\text{C}$  foi obtida uma área superficial alta de  $230\text{m}^2.\text{g}^{-1}$  e tamanho de cristalito de  $6,54\text{nm}$  para o referido material, contudo o tempo de síntese empregado foi relativamente alto (20 horas).

Em outros trabalhos utilizando o método hidrotérmico convencional, o tempo de síntese apresentou-se demasiadamente longo (YANG, 2004; CHEN, 2008). Wrzyszc, 2002 nem se quer divulgaram o tempo de síntese. Grabowska et al (2006) conseguiram sintetizar em menores tempos de síntese e temperaturas. O tempo foi de cinco horas em temperatura de  $180^\circ\text{C}$ , porém utilizaram primeiramente o método de co-precipitação e em seguida tratamento hidrotérmico. Chen et al 2008 sintetizaram aluminato de zinco utilizando como agentes mineralizador a hexametiletenotetraamina (HTMA); a hidrazina hidratada ( $\text{N}_2\text{H}_4.\text{H}_2\text{O}$ ), onde foi possível obter o  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  com a fonte de base HTMA a partir de uma temperatura de  $160^\circ\text{C}$ , porém amorfo. Com esta base (HTMA) foi possível observar a fase do aluminato de zinco a uma temperatura de  $220^\circ\text{C}$  por 24 horas. Com a fonte de base  $\text{N}_2\text{H}_4.\text{H}_2\text{O}$  foi possível observar claramente a partir da temperatura de  $220^\circ\text{C}$  por 24 horas, e aumentando o tempo para 48 horas, as bandas formadas apresentaram-se mais definidas. Os tamanhos de cristalitos variaram de acordo com a fonte de base aplicada na síntese; para o  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  sintetizado a  $220^\circ\text{C}/24$  horas utilizando o HTMA e o  $\text{N}_2\text{H}_4.\text{H}_2\text{O}$  apresentaram o mesmo tamanhos de cristalito iguais de  $4\text{nm}$ . Neste trabalho não foi realizado medida de áreas superficiais e o pós não foram

submetidos a pós-tratamentos térmicos, porém o tempo de síntese aplicado foi demasiadamente longo.

Uma alternativa ao método hidrotérmico convencional para a síntese de pós com características nanométricas é o método hidrotérmico assistido por micro-ondas, esta tecnologia tem como característica principal a rápida obtenção de materiais, pois apresenta uma cinética de reação acelerada devido a interação do campo elétrico das micro-ondas com a solução precursora (ZAWADZKI, 2009; WALERCZKI, 2011). Segundo Zawadzki (2006), a primeira vez que o espinélio aluminato de zinco foi sintetizado utilizando o método hidrotérmico assistido por micro-ondas foi por ele mesmo em 2006. A metodologia aplicada por ele foi muito laboriosa, onde se utilizou como precursor o nitrato básico de alumínio e zinco  $(Al_2(OH)_{6-x}(NO_3)_x)$  onde  $x$  é igual ou aproximadamente um, e como fonte de cátion zinco foi utilizado o acetato do mesmo. Porém, para se obter o  $(Al_2(OH)_{6-x}(NO_3)_x)$  foi necessário hidrolisar o alumínio em pó em uma solução de nitrato de alumínio a 90°C por vários dias (72 horas) (Abrutyn, 1989<sup>3</sup> apud Zawadzki, 2006). Então, a solução contendo  $(Al_2(OH)_{6-x}(NO_3)_x)$  foi adicionado o acetato de zinco, onde esta solução precursora foi submetida a um tratamento térmico hidrotérmico assistido por micro-ondas sob uma temperatura de 200°C, pressão de 20 bar e tempo de síntese de cinco minutos. Este processo de síntese ocorreu com aplicação de alta temperatura e pressão quando comparados com a síntese de outros pós obtidos com a mesma tecnologia (KEYSON; 2008; CAVALCANTE, 2009; CAO, 2009; MOREIRA, 2009), porém em curtíssimo tempo de cinco minutos tem como contrapartida uma desvantagem com relação ao tempo muito longo de preparação da solução precursora. O aluminato de zinco resultante desta síntese apresentou uma área superficial de  $220m^2.g^{-1}$  e tamanho de cristalito de 2,4nm.

Em outro trabalho Zawadzki et al (2009) tentando aprimorar a técnica de obtenção deste importante óxido misto de alumínio e zinco, partiu de uma nova solução precursora contendo isopropóxi de alumínio, acetato de zinco e como solvente o 1,4-butenodiol. Esta solução foi submetida a um tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas em um tempo de 30 minutos, pressão de 25 bar e

---

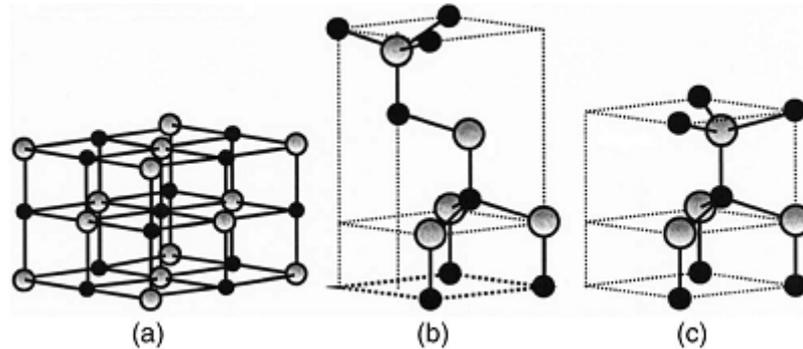
<sup>3</sup> ABRUTYN; E. S.; SLOAN; R. J. Process for preparing basic aluminium compounds having increased sweat resistant activity, **U. S. Patent 4**, 859, 446, 1989.

temperatura de 200°C. O aluminato de zinco obtido nestas condições apresentou tamanho de cristalito de 6nm e área superficial de 133 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Estas condições de reação não são muito interessantes, pois além de altas pressões e temperaturas aplicadas, e ainda se fez uso de um solvente orgânico derivado de petróleo. Dobrando o tempo de síntese, ou seja, 60 minutos de síntese, utilizando os mesmos reagentes e condições, Walerczyk et al (2011) sintetizaram o ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, porém em seguida o pó obtido foi submetido a um pós-tratamento térmico de 550°C por três horas, onde este material apresentou tamanho de cristalito de 6nm e área superficial de 107 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Em outro trabalho, Quirino et al (2011) em tentativa de sintetizar o aluminato de zinco a partir dos nitratos metálicos utilizando hidróxido de amônio como agente mineralizador, em condições hidrotérmicas assistida por micro-ondas, foi aplicada uma temperatura de 180°C durante três horas, não foi possível observar a fase espinélio deste material e sim a boehmita ( $\gamma$ -AlO(OH)) com área superficial de 226,3 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> e tamanho de cristalito de 8,636nm.

Há a necessidade de desenvolver uma rota de obtenção do aluminato de zinco através do método hidrotérmico assistido por micro-ondas. Os trabalhos que já existem ou são produtos obtidos através de soluções precursoras que acarretam em tempo longos de preparo (ZAWADZKI, 2006); e/ou temperatura alta em relação a outros pós obtidos por esta mesma tecnologia (CAO, 2009; MOREIRA, 2009), ou utiliza solvente orgânico (ZAWADZKI, 2009; WALERCZYK, 2011). Com isso existe a necessidade de desenvolvimento de uma solução precursora que utiliza água como solvente; livre de pré-tratamento, o que acarreta em etapas adicionais e utilize temperaturas e pressões menores, ou seja, condições mais brandas. E ainda os pós resultantes sejam submetidos a testes catalíticos frente à transesterificação de óleos vegetais (Biodiesel).

### **3.10 – O Óxido de Zinco (ZnO)**

Os cristais de óxido de zinco se manifestam em três tipos de estruturas cristalinas, podendo ser do tipo Sal de Rocha, Blenda de zinco e Wurtzita, como esquematizados na Figura 12 (BATES, 1962; OZGUR, 2005).



**Figura 12** – Modelo vara e bola para estruturas cristalinas do óxido de zinco: (a) Sal de rocha, (b) blenda de zinco e (c) wurtzita. As bolas cinzas representam os átomos de zinco e as pretas os de oxigênio (OZGUR, 2005).

Nas condições ambientes a fase termodinamicamente estável é a wurtzita, a blenda de zinco pode ser estabilizada apenas em crescimento em substratos de estruturas cúbicas. E os sais de rocha, mesma estrutura do NaCl, podem ser obtidos sob pressões relativamente altas (OZGUR, 2005).

No óxido de zinco de estrutura cristalina do tipo wurtzita, os átomos de zinco estão tetraedricamente coordenados com os quatro átomos de oxigênio, onde os elétrons d pertencentes ao átomo de zinco hibridizam com os elétrons p do oxigênio. Camadas ocupadas por átomos de zinco alternam com camadas ocupadas por átomos de oxigênio ao longo do eixo c (NORTON, 2006). De acordo com Zhong (2004) as cargas opostas dos íons pertencentes ao ZnO, onde Zn possui cargas positivas e O cargas negativas, esta diferença produzem superfícies polares, resultando em um momento de dipolo normal, e polarização espontânea ao longo do eixo c, provocando divergência de energia de superfície. Este óxido apresenta célula unitária do tipo hexagonal com parâmetros de rede  $a = b = 3,25 \text{ \AA}$  e  $c = 5,12 \text{ \AA}$  e ângulos  $\alpha = \beta = 90^\circ$  e  $\gamma = 120^\circ$ , possui grupo espacial P63mc e densidade de  $5,606 \text{ g.cm}^{-3}$  (PEARTON, 2005; NORTON, 2006).

O óxido de zinco apresenta propriedades que conferem a ele muito interesse em aplicações tecnológicas, pois apresenta um elevado e direto gap ( $3.37\text{eV}$ ) a temperatura ambiente com grande energia de excitação da ligação ( $60\text{meV}$ ), o que confere estabilidade química a este óxido. Também são largamente aplicados em dispositivos fotoeletrônicos, incluindo telas de superfícies planas, aparelhos

eletrônicos e condutores transparentes para células solares (LECHI, 2007; MINAMI, 1995; MATSUBARA, 2003, SURI, 2007; KEIS, 2002). O ZnO tem provado ser um material excelente na detecção de gases, tanto para processos oxidativos como redutivos, podendo detectar gases em escala de partes por milhão (ppm) ou acima (MENDE, 2007); e também aplicado na detecção do acetileno em níveis abaixo de um ppm (ZANGH, 2011), de amônia (KRISHNAKUMAR, 2011). Este óxido anfótero apresenta ainda propriedades fotoluminescentes (WANG, 2007b); é utilizado como catalisador na reforma a vapor do metanol (XIONG, 2009) e apresenta diversos estudos reportando as atividades fotocatalíticas (YAQI, 2010; SHAPOREV, 2007; XU, 2007).

O óxido de zinco tem sido produzido através de várias rotas de síntese. Ling et al (2008) sintetizaram o ZnO através do método de combustão controlada de pó de zinco em três zonas de temperatura diferentes 930°C, 890°C e 850°C.

Saito et al (2011) sintetizaram ZnO através do método de plasma solução, aplicando um procedimento experimental para produzir as nanopartículas, onde aplicou-se nos eletrodos (cátodo e ânodo) uma taxa de voltagem de 0.5V/s até a formação de um plasma, a partir daí o sistema permaneceu com voltagem constante com duração de uma hora, até a dissolução do cátodo de zinco na solução. Este mesmo óxido tem sido sintetizado através de diversas outras rotas como o método de sólido-liquido-vapor (YANAGIDA, 2008); deposição pulsada a laser, realizada em temperaturas intermediárias, variando de 200 – 800°C (CHOI, 2001) e deposição de vapor químico, realizados em processos que levam altas temperaturas variando de 400°C a 1150°C (WU, 2002; PARK, 2003). Estes métodos são eficazes na produção do óxido de zinco, porém, ora utilizam altas temperaturas ora tempos alongados de síntese e as vezes procedimentos experimentais bastante laboriosos.

O método hidrotérmico convencional é uma técnica de sucesso na síntese de óxido de zinco, pois apresenta uma rota simples de realizar. Yaqi et al (2010) sintetizaram ZnO através do método hidrotérmico convencional utilizando hidróxido de sódio como agente alcalinizante e isopropanol como solvente, onde o sistema reacional foi tratado com uma temperatura de 180°C por 24 horas. Foi possível controlar a morfologia do pó de acordo com a concentração de NaOH no solvente. Zhang et al (2011) produziram o micro discos de óxido de zinco a partir de uma

solução com estequiometria controlada de cloreto de zinco, do ácido cítrico, hidróxido de sódio e água deionizada em temperatura de 200°C por 20 horas. Em outro trabalho, Wang et al (2011) conseguiram controlar a arquitetura do óxido de zinco, com diferentes morfologias, também através do método hidrotérmico convencional. Partiram de uma solução aquosa de acetato de zinco, etanolamina e como agente alcalinizante utilizaram o NaOH, onde o sistema foi mantido a 140°C por 12 horas. Xiong et al (2009) prepararam o óxido de zinco mesoporoso a partir do acetato de zinco, uréia e um co-polímero Pluronic-127 como direcionador. A mistura reacional foi tratada hidrotérmicamente a uma temperatura de apenas 90°C durante 24 horas, em seguida o produto foi calcinado em temperatura de 400°C por 2 horas, apresentando uma área superficial de 124,7 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>.

O método hidrotérmico convencional é bastante promissor na fabricação de nanomateriais com morfologias diferenciadas, utilizam baixas temperaturas e baixo custo, porém, geralmente são necessários tempos de síntese majorados. Komarneni et al (1992) introduziram a radiação de micro-ondas no processo hidrotérmico convencional e observaram um acréscimo na cinética de cristalização em uma ou duas ordens de magnitude, implicando em reduzidos tempos de reação quando comparado com o método hidrotérmico convencional. O método hidrotérmico assistido por micro-ondas oferecem vantagens como rapidez, conveniência e custo benefício. Recentemente diversas pesquisas têm sido realizadas com a utilização deste método na rápida preparação de diversos materiais com diferentes morfologias (KEYSON, 2008; CAVALCANTE, 2009; MOURA, 2010; SHAJAEI, 2010; TSAI, 2012).

Min et al (2009) sintetizaram nanofios de óxido de zinco de 80nm a dezenas de micrômetros de comprimento em larga escala através do método HMO, utilizando como reagente de partida o nitrato de zinco e como agente mineralizador o hidróxido de potássio. A mistura reacional foi tratada a uma temperatura de 120°C por 4 horas. Em outro trabalho Ram et al (2010), também através do método HMO, partiram de outra fonte de zinco, o acetato de zinco e através da variação do pH foi possível obter diferentes morfologias, onde no pH = 8.5 o óxido de zinco apresentou-se na forma de nanoflor, em pH = 10 foram formadas varas cônicas hexagonais e no pH = 12 e 13,5 o material mostrou-se na forma de nanobastões. Moura et al (2010) também partiram do acetato de zinco, sendo que utilizaram o hidróxido de sódio como fonte de base (OH<sup>-</sup>); porém utilizaram cetiltrimetil amônio bromide (CATB)

como direcionador de estruturas, onde a mistura reacional foi tratada através do método HMO a uma temperatura de 130°C por 30, 60, 120 e 180 minutos, e dependendo deste tempo de síntese foi possível observar diferentes estruturas. Rain et al (2011) realizaram um procedimento experimental diferente, ou seja, não partiram nem do nitrato de zinco nem do acetato de zinco e sim do próprio óxido de zinco comercial, ou seja, reformaram o óxido de zinco. Este último foi misturado com hidróxido de sódio em uma solução etanólica do etileno diamina (EDA), onde este atuou como quelante. Esta solução foi submetida a um tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas a uma temperatura de 150°C por 30 minutos, onde foi sugerido pelo autor que o quelante tem um papel significativo na formação da nanoflores. Shojaee et al (2010) sintetizou óxido de zinco a partir do nitrato de zinco, onde utilizou como fonte de base o hexametileno tetraamina (HMTA). O tempo de obtenção foi de apenas três minutos, entretanto o autor não relata a temperatura de trabalho e sim apenas a potência de 900W. As morfologias do óxido de zinco obtidas foram diferenciadas dependendo do substrato utilizado durante a síntese. Ainda, partindo da mesma fonte de cátion zinco, Krishnakumar et al (2011) prepararam nanoestruturas de óxido de zinco através do método HMO, utilizando amônia e polyvinilpirrolidona (PVP) como agente modificador de morfologia. O pó resultante apresentou formato que se assemelha a estrelas, o tamanho de cristalito foi de 19nm e o tempo de exposição de micro-ondas (HMO) foi de 10 minutos. O autor também não relatou a temperatura aplicada no processo e nem pressão. Outra forma de óxido de zinco diferenciada foi conseguida por Tsai et al (2012), onde nanobastões foram sintetizados através de nitrato de zinco com hexametileno tetraamina (HMTA) em várias proporções diferentes em temperatura e tempos de 95°C e 120 minutos, respectivamente. Os autores observaram que a largura e o comprimento dos nanobastões variaram dependendo da proporção de zinco e HMTA utilizada, conseguindo então controlar a morfologia do pó.

No geral, os trabalhos referentes as estruturas com morfologias diferenciadas para o óxido de zinco obtido por meio do método hidrotérmico assistido por micro-ondas são conseguidos devido à adição ao meio reacional de substâncias orgânicas, tais como direcionadores, ou também fontes de bases diferenciadas como o caso do hexametileno tetraamina (HTMA), e ainda aplicando temperaturas relativamente altas às vezes, tempos de síntese relativamente longos. Há a necessidade de sintetizar óxido de zinco com morfologias diferenciadas em baixas

temperaturas e em curtíssimos tempos sob radiação de micro-ondas, sem uso de templates e/ou solventes orgânicos.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 – Materiais

O aluminato de zinco ( $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ) e o óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ) nanoestruturados foram sintetizados utilizando o método hidrotérmico assistido por micro-ondas. Quantidades estequiométricas dos reagentes de partida foram misturados e transferidos para a autoclave de teflon no interior do reator do equipamento. Os reagentes utilizados para todas as sínteses estão compilados na Tabela 01.

**Tabela 01** – Materiais utilizados nas sínteses de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  e  $\text{ZnO}$  nanoestruturados pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas.

Reagente	Fórmula molecular	Pureza	Fabricante
Nitrato de alumínio nonahidratado	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	P.A.	VETEC
Nitrato de zinco hexahidratado	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	P.A.	SIGMA-ALDRICH
Ureia	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	P.A.	VETEC
Hidróxido de sódio	$\text{NaOH}$	P.A.	VETEC
Hidróxido de amônia	$\text{NH}_4\text{OH}$	P.A.	VETEC
Polietilenoglicol (PEG)	PEG 400	P.A.	VETEC

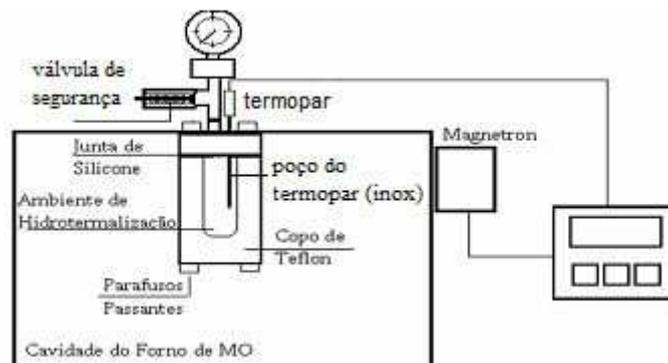
Os materiais foram sintetizados em um reator hidrotérmico de micro-ondas marca INOVTEC modelo RMW 1, utilizando uma frequência de 2,45GHz e potência de 900W, pertencente ao laboratório de Filmes finos da Universidade Federal de Campina Grande.

A Figura 13 ilustra o equipamento utilizado para a obtenção de todas as amostras.



**Figura 13** – Reator hidrotérmico de micro-ondas utilizado para síntese dos materiais.

A Figura 14 ilustra o esquema dos dispositivos do equipamento hidrotérmico de micro-ondas utilizado.



**Figura 14** – Esquema do reator hidrotérmico de micro-ondas utilizado na síntese de materiais nanoestruturados.

## 4.2 – Sínteses

### 4.2.1 – Síntese do Aluminato de Zinco

#### 4.2.1.1 – Síntese utilizando o agente mineralizador NaOH

Foi preparada uma solução contendo 1,18996g ( $4 \times 10^{-3}$  mols) de nitrato de zinco hexahidratado, 3,00104g ( $8 \times 10^{-3}$  mols) nitrato de alumínio nonahidratado, resultando em uma solução de 1:2 de cátions  $Zn^{++}$  e  $Al^{+++}$ , conforme a atomicidade apresentada pela molécula do aluminato de zinco ( $ZnAl_2O_4$ ). Cada reagente foi pesado individualmente em um béquer de 50mL, onde, em cada um, foi adicionada lentamente uma pequena quantidade de água destilada (10mL) até a completa

dissolução de cada reagente. Os conteúdos dos dois béqueres foram misturados em outro béquer de 500mL e então, adicionado um volume de água obtendo 150mL de solução. Adicionou-se ao béquer de 500mL, 10mL de uma solução 5 molar de NaOH, acarretando em um volume final de solução de 160mL. Então, o béquer foi mantido sob agitação constante em temperatura ambiente durante 15 minutos. Após esta etapa, o conteúdo reacional foi transferido para a autoclave de Teflon hermeticamente fechada e acoplada ao reator hidrotérmico de micro-ondas. A solução precursora foi tratada hidrotérmicamente a uma temperatura de 180°C por 3 horas, com uma razão de aquecimento de 20°C/min. Após o tratamento, a autoclave foi resfriada até a temperatura ambiente naturalmente. Foi formado um precipitado branco onde este foi lavado até acusar pH neutro e em seguida o pó foi seco em estufa a uma temperatura controlada de 120°C por 12 horas, resultando na amostra ZO1.

#### **4.2.1.2 - Síntese utilizando o agente mineralizador NH<sub>4</sub>OH**

Foi preparada uma solução contendo 1,18996g ( $4 \times 10^{-3}$  mols) de nitrato de zinco hexahidratado, 3,00104g ( $8 \times 10^{-3}$  mols) nitrato de alumínio nonahidratado, resultando em uma solução de 1:2 de cátions Zn<sup>++</sup> e Al<sup>+++</sup>, conforme a atomicidade apresentada pela molécula do aluminato de zinco (ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). Cada reagente foi pesado individualmente em um béquer de 50mL, onde foi adicionada lentamente uma pequena quantidade de água destilada (10mL) até a dissolução completa de cada reagente. Os conteúdos dos dois béqueres foram misturados em outro béquer de 500mL e então, adicionado um volume de água obtendo 133mL. Em seguida, 27 mL de NH<sub>4</sub>OH foi adicionado ao béquer, acarretando em um volume final de solução precursora de 160mL. Então, o béquer foi mantido sob agitação constante em temperatura ambiente durante 15 minutos. Após esta etapa, o conteúdo reacional foi transferido para a autoclave de teflon hermeticamente fechada e acoplada ao reator hidrotérmico de micro-ondas. A solução foi tratada hidrotérmicamente a uma temperatura de 180°C por 3 horas, com uma razão de aquecimento de 20°C/min. Após o tratamento, a autoclave foi resfriada naturalmente até a temperatura ambiente. Foi formado um precipitado branco onde este foi lavado até acusar pH neutro e em seguida o pó foi seco em estufa a uma temperatura controlada de 120°C por 12 horas, resultando na amostra BO1.

#### 4.2.1.3 – Síntese utilizando o agente mineralizador Ureia

Foi preparada uma solução contendo 1,18996g ( $4 \times 10^{-3}$  mols) de nitrato de zinco hexahidratado, 3,00104g ( $8 \times 10^{-3}$  mols) nitrato de alumínio nonahidratado, resultando em uma solução de 1:2 de cátions  $Zn^{++}$  e  $Al^{+++}$ , conforme a atomicidade apresentada pela molécula do aluminato de zinco ( $ZnAl_2O_4$ ) e 2,4024g ( $4,0 \times 10^{-2}$  mols) de uréia. Cada reagente foi pesado individualmente em béquer de 50mL, onde foi adicionada lentamente uma pequena quantidade de água destilada (10mL) até a dissolução de cada reagente. Os conteúdos dos três béqueres foram misturados noutro Becker de 500mL e então, adicionado um volume de água obtendo 160mL de volume final de solução. Após esta etapa, o béquer foi mantido sob agitação constante em temperatura ambiente durante 15 minutos, dando origem a uma solução límpida, conforme ilustrado na Figura 15. Após esta etapa, o conteúdo reacional foi transferido para a autoclave de teflon hermeticamente fechada e acoplada ao reator hidrotérmico de micro-ondas. A temperatura de trabalho foi fixada em 180°C e foi variado o tempo de exposição de 12, 8, 2, 1 e 0,5 horas. A razão de aquecimento foi de 20°C/min, sob uma pressão autógena de aproximadamente 13bar. Após o tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas, a autoclave foi resfriada até temperatura ambiente naturalmente. Foi formado um precipitado branco (Figura 15) que foi lavado até acusar pH neutro e em seguida o material foi seco em estufa a uma temperatura controlada de 120°C por 12 horas. As amostras sintetizadas em tempos de 12, 8, 2, 1 e 0.5 horas foram denominadas de ZAT12, ZAT8, ZAT2, ZAT1 e ZAT05, respectivamente.

#### 4.2.1.4 – Síntese do aluminato de zinco a 150°C

Foi preparada uma solução contendo 1,18996g ( $4 \times 10^{-3}$  mols) de nitrato de zinco hexahidratado, 3,00104g ( $8 \times 10^{-3}$  mols) nitrato de alumínio nonahidratado, resultando em uma solução de 1:2 de cátions  $Zn^{++}$  e  $Al^{+++}$ , conforme a atomicidade apresentada pela molécula do aluminato de zinco ( $ZnAl_2O_4$ ) e 2,4024g ( $4,0 \times 10^{-2}$  mols) de uréia. Cada reagente foi pesado individualmente em béquer de 50mL, onde foi adicionada lentamente uma pequena quantidade de água destilada (10mL) até a dissolução de cada reagente. Os conteúdos dos três béqueres foram misturados em outro béquer de 500mL e então, adicionado um volume de água obtendo 160mL de

volume final de solução. Após esta etapa, o béquer foi mantido sob agitação constante em temperatura ambiente durante 15 minutos, dando origem a uma solução límpida conforme ilustrado no fluxograma da Figura 15. Após esta etapa, o conteúdo reacional foi transferido para a autoclave de teflon hermeticamente fechada e acoplada ao reator hidrotérmico de micro-ondas.

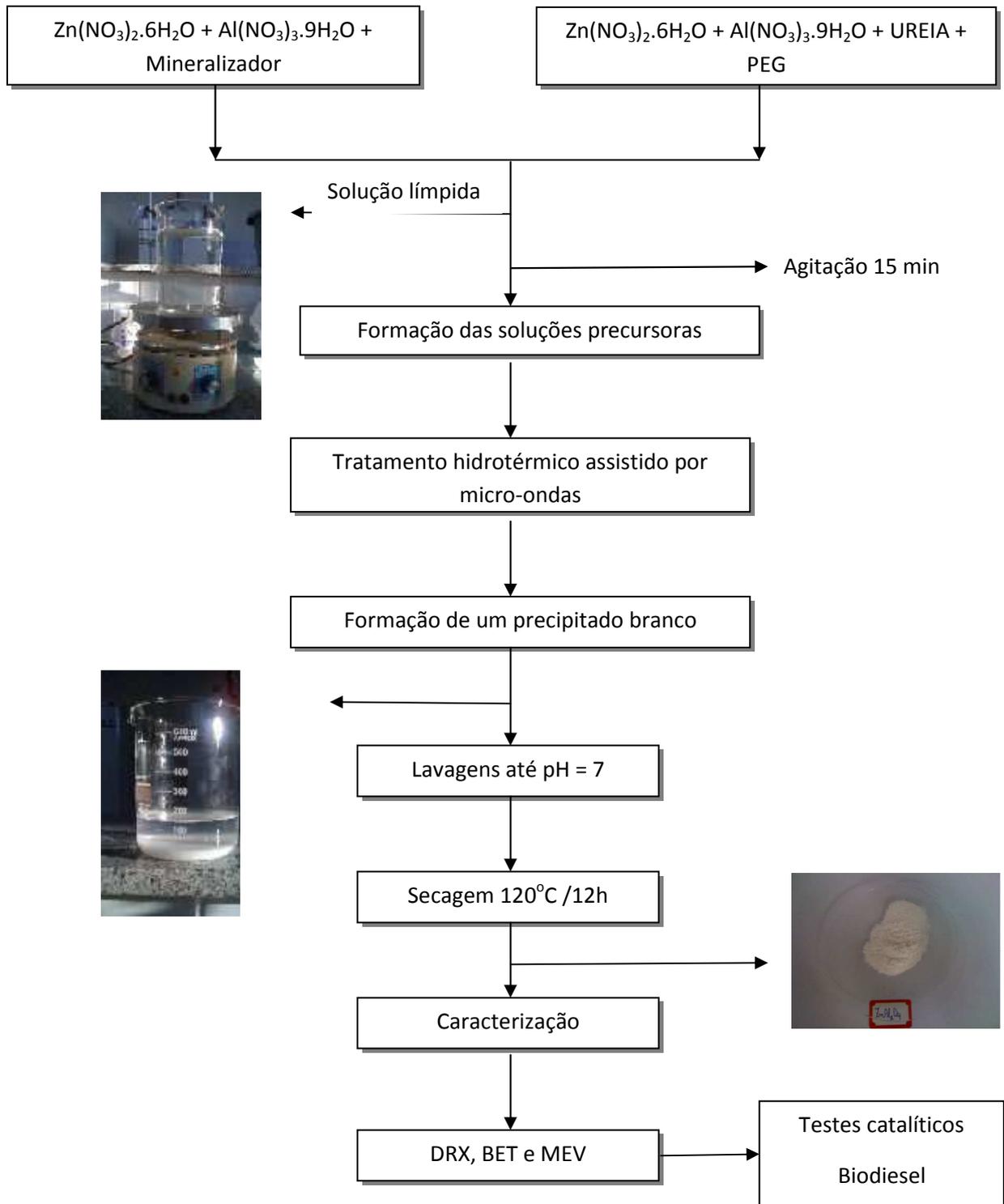
Foram realizadas quatro sínteses a 150°C por 30min, 15min, e ainda, 30min com adição de 4,8g de PEG400 e 15min com adição de 4,8g de PEG400. Ou seja, razão em mols de 1 de PEG 400 para 1 da soma dos cátions metálicos ( $Zn^{2+} + Al^{3+}$ ). A razão de aquecimento utilizada foi de 20°C/minutos, sob uma pressão autógena de aproximadamente 6 bar. Após o tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas, a autoclave foi resfriada até temperatura ambiente naturalmente. Foi formado um precipitado branco, onde a solução sobrenadante apresentou pH = 9. O precipitado branco foi lavado até apresentar pH neutro e em seguida o pó foi seco em estufa a uma temperatura controlada de 120°C por 12 horas. As amostras sintetizadas em tempos de 30 min, 15min foram denominadas de ZATb0.5, ZATb15, respectivamente e aquelas sintetizadas a 30 min com PEG400, 15 min com PEG400 foram denominada de ZATb0.5P, e ZATb15P, respectivamente. Após os processos de síntese, as amostras foram submetidas a caracterizações estruturais, morfológicas, texturais e catalíticas.

Um resumo das variações dos diversos parâmetros de síntese utilizados neste trabalho com o uso de mineralizadores, variação de temperatura e tempo de exposição ao micro-ondas e uso de PEG para obtenção do  $ZnAl_2O_4$ , está mostrado na Tabela 02

**Tabela 02** – Resumo das variações dos diversos parâmetros de síntese utilizados neste trabalho como uso de mineralizadores, variação de temperatura e tempo de exposição ao micro-ondas e uso de PEG para obtenção do  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ .

Material	Amostra	Mineralizador	Uso de PEG	Temperatura de síntese (°C)	Tempo de exposição (horas)
<b><math>\text{ZnAl}_2\text{O}_4</math></b>	ZO1	NaOH	não	180	3
	BO1	$\text{NH}_4\text{OH}$	não	180	3
	ZAT12	uréia	não	180	12
	ZAT8	uréia	não	180	8
	ZAT2	uréia	não	180	2
	ZAT1	uréia	não	180	1
	ZAT05	uréia	não	180	0,5
	ZATb0.5	uréia	não	150	0,5
	ZATb15	uréia	não	150	0,25
	ZATb0.5P	uréia	sim	150	0,5
	ZATb15P	ureia	sim	150	0,25

O fluxograma das sínteses para o aluminato de zinco está representado na Figura 15.



**Figura 15** – Fluxograma da síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas do  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ .

## **4.2.2 – Síntese do óxido de zinco (ZnO)**

### **4.2.2.1 – Síntese do ZnO sem resfriamento**

Inicialmente foram preparadas duas soluções contendo cada uma 2,6773g ( $9 \times 10^{-3}$  mols) de nitrato de zinco. Então para cada solução, lentamente foi adicionado 60mL de água destilada a temperatura ambiente, sob agitação constante até completa dissolução dos sais de zinco. Em seguida foi adicionado 72mL de água destilada, no qual o sistema foi submetido a agitação constante por 10 minutos. Em seguida, em uma das soluções foi adicionado 8mL de uma solução de NaOH ( $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) com o objetivo de obter uma suspensão. Paralelamente, na outra solução preparada da mesma maneira, foi modificada o agente mineralizador, neste caso foi utilizado 5mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Ambas as soluções precursoras foram submetidas ao mesmo tratamento hidrotérmico, ou seja, cada reação foi realizada a  $100^\circ\text{C}$  por 30 minutos, taxa de aquecimento de  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  não se observando variação na pressão. Após o processo, foi formado um precipitado branco e posteriormente lavado diversas vezes até apresentar pH neutro. Em seqüência o material foi coletado e levado a uma estufa convencional para secagem a uma temperatura de  $110^\circ\text{C}$  por 12 horas. A amostra onde se utilizou o agente mineralizador hidróxido de sódio foi denominada de ZONa30 e a que se utilizou  $\text{NH}_4\text{OH}$ , ZONH30.

### **4.2.2.2 – Síntese do ZnO com resfriamento do sistema hidrotermal (Síntese super rápida)**

Inicialmente foram preparadas quatro soluções, partindo de uma mesma massa de nitrato de zinco (2,6773g). Então para cada solução, lentamente foi adicionado 60mL de água destilada, sob agitação constante até completa dissolução dos sais de zinco. Em seguida, foi adicionado mais 72mL de água destilada, onde o sistema foi submetido a agitação constante por 10 minutos. Então, em uma das soluções foi adicionado 8mL de uma solução de NaOH ( $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) com o objetivo de obter uma suspensão. Paralelamente, na outra solução preparada da mesma maneira, foi modificada o agente mineralizador, neste caso foi utilizado 5mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$ . As outras duas soluções foram preparadas de acordo com as duas primeiras, porém foi

adicionado 3,6g de PEG400 em cada uma. Ou seja, a massa de PEG 400 foi calculada na proporção em mols de 1 de PEG para 1 de cátion zinco ( $Zn^{2+}$ ).

Neste caso da síntese super rápida, foi aplicado concomitantemente ao tratamento hidrotérmico um sistema de resfriamento, conforme ilustrado na Figura 16.



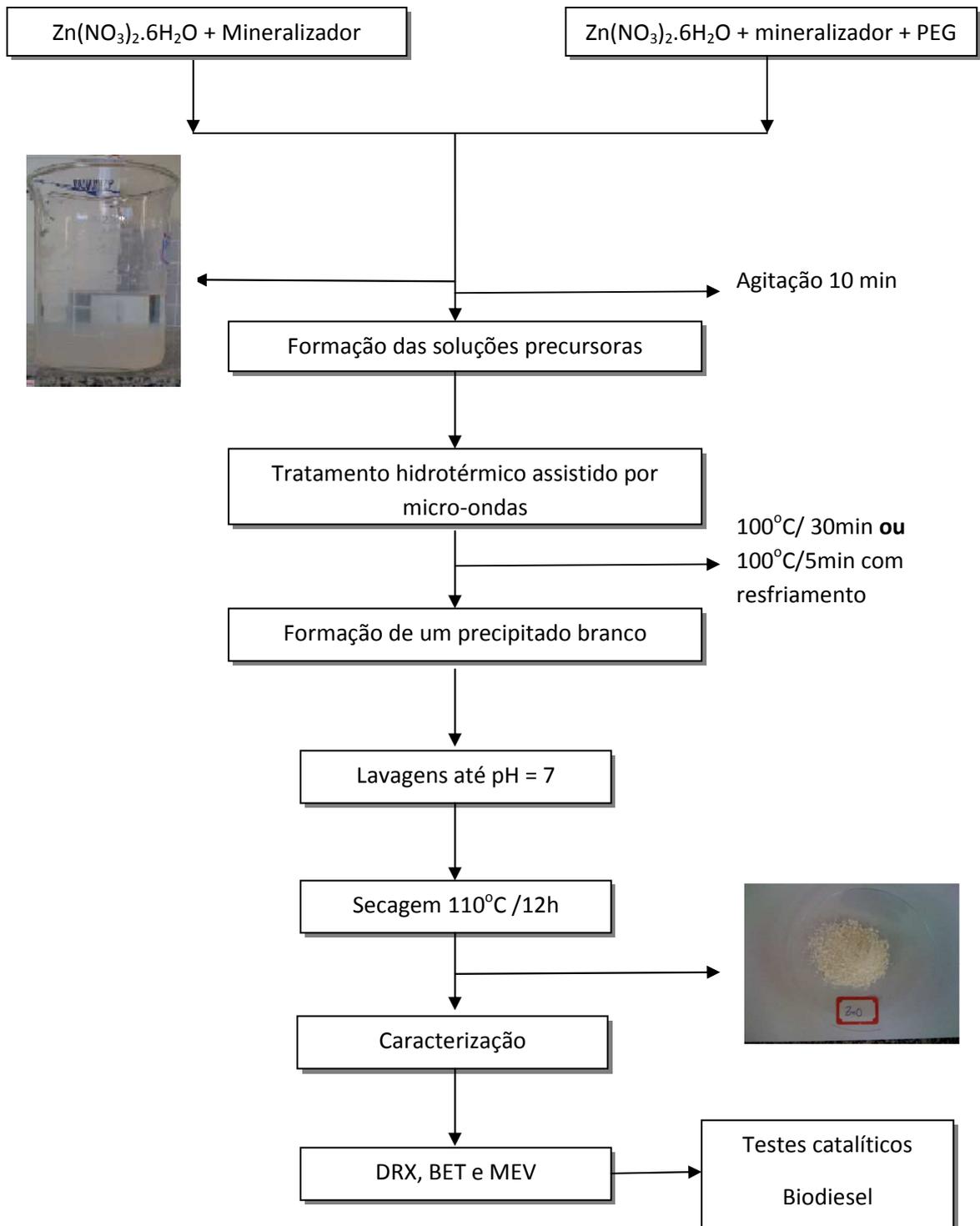
**Figura 16** – Sistema de resfriamento do reator hidrotérmico de micro-ondas utilizado na síntese de materiais nanoestruturados

Todas as soluções precursoras foram submetidas ao mesmo tratamento hidrotérmico separadamente, ou seja, cada reação foi realizada a  $100^{\circ}C$  em um tempo de apenas 5 minutos com taxa de aquecimento de  $20^{\circ}C/min$ . Não ocorreu variação de pressão. Após o processo, foi formado um precipitado branco e posteriormente lavado diversas vezes até apresentar pH neutro. Em seqüência, o material foi coletado e levado a uma estufa convencional para secagem a uma temperatura de  $110^{\circ}C$  por 12 horas. As amostras nas quais utilizaram os agentes mineralizadores hidróxido de sódio e hidróxido de amônio foram denominadas de ZONa5 e ZONH5, respectivamente. E nas amostras que foi adicionado o PEG 400, foram denominadas de ZONa5P e ZONH5P. Um resumo das variações dos diversos parâmetros de síntese utilizados neste trabalho como uso de mineralizadores, variação de temperatura, tempo de exposição ao micro-ondas e uso de PEG para obtenção do ZnO, está mostrado na Tabela 03.

**Tabela 03** – Resumo das variações dos diversos parâmetros de síntese utilizados neste trabalho como uso de mineralizadores e tempo de exposição ao micro-ondas e uso de PEG para obtenção do ZnO.

<b>Material</b>	<b>Amostra</b>	<b>Mineralizador</b>	<b>Uso de PEG</b>	<b>Temperatura de síntese °C</b>	<b>Tempo de exposição (minutos)</b>	<b>Sistema de resfriamento</b>
<b>ZnO</b>	ZONa30	NaOH	não	100	30	não
	ZONH30	NH <sub>4</sub> OH	não	100	30	não
	ZONa5	NaOH	não	100	5	sim
	ZONH5	NH <sub>4</sub> OH	não	100	5	sim
	ZONa5P	NaOH	sim	100	5	sim
	ZONH5P	NH <sub>4</sub> OH	sim	100	5	sim

O fluxograma da síntese está representado na Figura 17.



**Figura 17** – Fluxograma da síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas do ZnO.

### 4.3 – Caracterizações

#### 4.3.1 – Difração de Raios - X

Os dados de difração de raios – X dos materiais foram obtidos com auxílio de um difratômetro de raios – X SHIMADZU, modelo XRD 6000. Foi utilizada a fonte de radiação monocromática  $K\alpha$  do Cu ( $\lambda = 1.5406\text{\AA}$ ), com uma voltagem de 40Kv e uma corrente de 40mA. Estes ensaios foram realizados no Departamento de Engenharia Química – UFCG. As leituras varreram a faixa de  $5^\circ$  a  $85^\circ$  e passo de  $0.02^\circ$ . Esta técnica foi utilizada para identificação das fases cristalinas dos materiais. Os difratogramas obtidos pelos ensaios de difração de raios – X foram comparados com os padrões do arquivo ICDD (International Center for Diffraction Data) de número 05-0669 para o aluminato de zinco, 36-1451 para o óxido de zinco e 21-1307 para a bohemita.

##### 4.3.1.1 – Tamanho de Cristalito

Os tamanhos médios de cristalito foram calculados a partir do alargamento do pico mais intenso fazendo o uso da equação de Scherrer (Klung, 1962) para todas as amostras. Esta equação relaciona o alargamento existente nas linhas de difração com a espessura do cristal, a mesma é representada pela seguinte expressão:

$$D = (0.9\lambda) / \beta \cdot \cos\theta \quad (1)$$

Sendo D o tamanho de cristalito,  $\lambda$  o comprimento de onda dos raios – X,  $\theta$  representa o ângulo de Bragg (difração) e  $\beta$  largura a meia altura do pico de difração, onde  $\beta$  é:

$$\beta = (A_{obs}^2 - a^2)^{1/2} \quad (2)$$

Em que;  $A_{obs}$ : é a largura a meia altura relacionada a amostra e a largura a meia altura do óxido de silício.

Os tamanhos de cristalito foram determinados usando o programa computacional Cristalito, utilizando o óxido de silício como padrão externo.

#### **4.3.1.2 – Cristalinidade Relativa**

A cristalinidade relativa dos materiais obtidos pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas foi medida através da razão entre a área integrada dos picos de difração da porção cristalina e a área integrada da fração amorfa, utilizando o *software Crystallinity*, fornecido pelo fabricante do difratômetro *Shimadzu*.

#### **4.3.1.3 – Parâmetro de Rede**

Utilizando os valores de  $2\theta$  teóricos e intensidades das fichas catalográficas dos materiais sintetizados, foi possível comparar com os valores experimentais na identificação dos picos dos difratogramas, estes apresentaram os mesmos conjuntos de planos (h k l) dos picos correspondentes aos das respectivas fichas ICDD. Com os resultados experimentais de  $2\theta$  e respectivos índices (h k l) dos planos e intensidades dos picos, foi dada entrada para o programa Rede 93, desenvolvido na Unesp – Araraquara, baseado no método dos mínimos quadrados, para se obter os valores experimentais dos parâmetros de rede.

#### **4.3.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

Os aspectos morfológicos dos materiais obtidos através do método hidrotérmico assistido por micro-ondas foram analisados por meio de MEV. A análise foi obtida em um equipamento Philips, XL30 FEG SEM, pertencente ao Laboratório de Caracterização Estrutural – LCE da Universidade Federal do Pernambuco – UFPE. Os pós foram dispersos em acetona e desaglomerados por ultra-som. Uma gota de suspensão bem diluída foi depositada sobre o porta amostra, o qual foi recoberto com uma fina camada de ouro para realização da análise.

#### **4.3.3 – Análise Textural (adsorção de nitrogênio)**

A determinação da área superficial dos materiais obtidos foram realizadas através do método de adsorção de nitrogênio desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (BET) visando determinar a área superficial específica dos pós obtidos. A

partir das isotermas de adsorção de nitrogênio dos pós foi possível obter as características texturais das amostras. Foi utilizado um equipamento modelo ASAP 2000 da marca micrometrics, pertencente ao departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG.

As amostras foram secas em estufa sem circulação de ar a 120°C por 12 horas e, em seguida, sob regime de vácuo no equipamento, a 350°C por 5 horas.

A área superficial específica foi determinada através do método BET, este se baseia nos dados de adsorção na faixa de pressão relativa de (P/Po) de 0.05 a 0.30 (BRUNAUER ET AL, 1938). O diâmetro dos poros foi determinado usando o método de BJH (BARRET et al, 1953) e o volume poroso pela quantidade de nitrogênio adsorvido a P/Po igual a 0,95.

#### **4.4 – Avaliação Catalítica**

##### **4.4.1. Testes catalíticos**

Para reação de transesterificação foi utilizada como fonte lipídica o óleo de soja refinado e metanol. As reações de transesterificação metílica foram realizadas em reator de aço inox, encamisado em outro reator de vidro de 50mL com agitação de 1000 RPM e pressão outógena.

As reações foram conduzidas a 180°C, com razão molar de óleo:álcool de 1:20, 2% de catalisador (pó) em relação a massa do óleo e tempo de reação de 3 horas. O produto obtido ao final da reação foi reservado em um funil de separação para lavagem com água destilada e, em seguida, secagem em estufa a 105°C por 2 horas. Para todos os experimentos foi utilizado 10g de óleo de soja comercial refinado.

O produto obtido na reação de transesterificação foi avaliado quanto ao percentual de ésteres metílicos e sua quantificação foi determinada por cromatografia gasosa em cromatógrafo a gás Varian 450c com detector de ionização de chamas, coluna capilar de fase estacionária Varian Ultimetal “Select Biodiesel Glycerides + RG” de dimensões (15mx0,32mmx045µm). Os padrões utilizados foram internos e fornecidos pela empresa Varian.

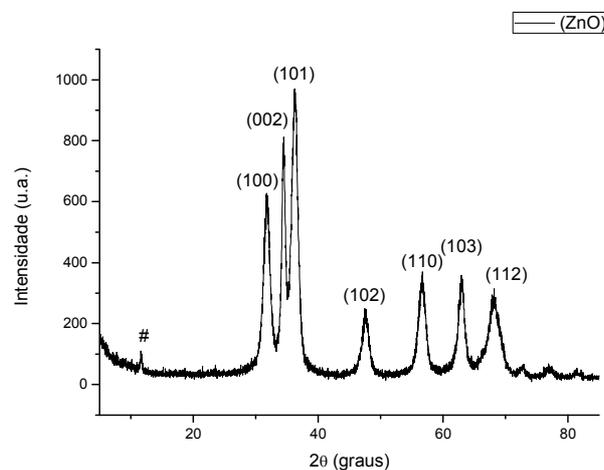
## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 – Síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas do Aluminato de Zinco

#### 5.1.1 – Efeito do agente mineralizador na síntese do $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$

##### 5.1.1.1 – Síntese utilizando o hidróxido de sódio (NaOH) como agente mineralizador

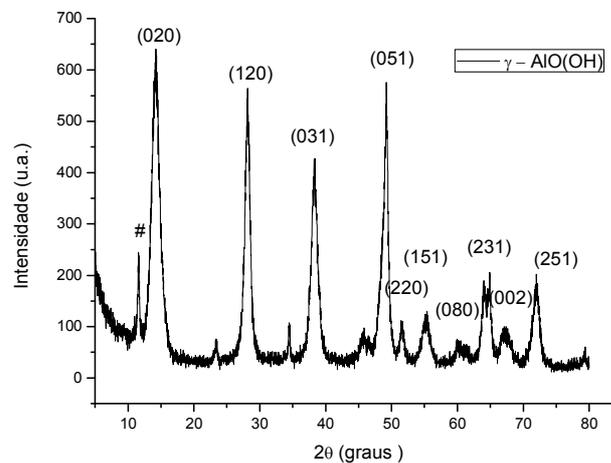
A obtenção do aluminato de zinco foi realizada utilizando-se os nitratos dos cátions metálicos na proporção 1:2 de zinco e alumínio e, ainda, como agente mineralizador, a fonte de base aplicada foi o hidróxido de sódio (NaOH). A temperatura de trabalho adotada foi de 180°C e o tempo de exposição a energia de micro-ondas foi de três horas. De acordo com o difratograma apresentado na Figura 18, não foi possível formar a fase do espinélio aluminato de zinco ( $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ) utilizando o hidróxido de sódio como agente mineralizante. A fase que se formou foi a fase de óxido de zinco (ZnO) do tipo Wurtzita correspondente ficha padrão de número 36-1451, conforme a biblioteca do *International Center for Diffractional Data* (ICDD) e uma fase expúria com intensidade muito pequena (#).



**Figura 18** – Difratograma de raios – X da amostra obtida usando o NaOH como agente mineralizador na síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas do  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ . O símbolo # deste Figura representa fase não identificada.

### 5.1.1.2 – Síntese utilizando o hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) como agente mineralizador

Como não houve a formação da fase desejada com a utilização de  $\text{NaOH}$ , foi realizada outra síntese utilizando-se como agente mineralizador o hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ). Para isso, foram utilizados os nitratos dos cátions metálicos na proporção 1:2 em zinco e alumínio. A temperatura de trabalho foi de  $180^\circ\text{C}$  e o tempo de exposição às micro-ondas foi de 3 horas. Como ilustrado na Figura 19, a fase  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  desejada não foi obtida. A fase formada foi a boehmita ( $\gamma - \text{AlO}(\text{OH})$ ), conforme difratograma de raios – X.

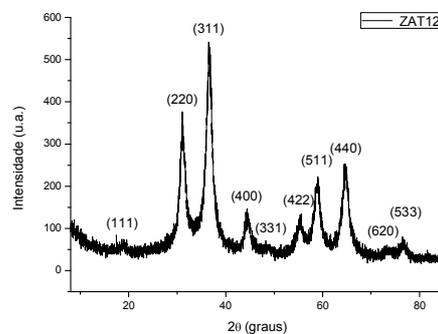


**Figura 19** – Difratograma de raios – X da amostra obtida usando o  $\text{NH}_4\text{OH}$  como agente mineralizador na síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas do  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ .

Os picos apresentados estão indexados de acordo com a ficha padrão 21-1307 (ICDD) os quais podem ser atribuídos a boehmita ( $\gamma - \text{AlO}(\text{OH})$ ) com estrutura cristalina ortorrômbica. Através da observação das Figuras 18 e 19 foi possível observar um pico pouco acima de  $2\theta = 10$  não identificado, este representado do difratograma pelo símbolo #. Com a utilização de hidróxido de sódio e hidróxido de amônio como agentes mineralizadores, não foi possível obter a fase aluminato de zinco nas condições de síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas supracitadas. Então, optou-se por experimentar a uréia como agente alcalinizante (mineralizador).

### 5.1.1.3 – Síntese utilizando a ureia como agente mineralizador

A síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas para obtenção de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  utilizando-se como agente mineralizante a uréia foi realizada a partir dos nitratos dos cátions metálicos de zinco e alumínio, na proporção descrita em tempo de exposição de 12 horas, fixando-se a temperatura de trabalho em  $180^\circ\text{C}$ . De acordo com o difratograma da Figura 20, foi observado que a fase da amostra ZAT12 corresponde ao espinélio aluminato de zinco de acordo com a ficha padrão de número 05-0669 pertencente à biblioteca do International Center for Diffractional Data (ICDD).



**Figura 20**– Difratograma de raios – X do aluminato de zinco  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  obtido em 12 horas de exposição ao micro-ondas.

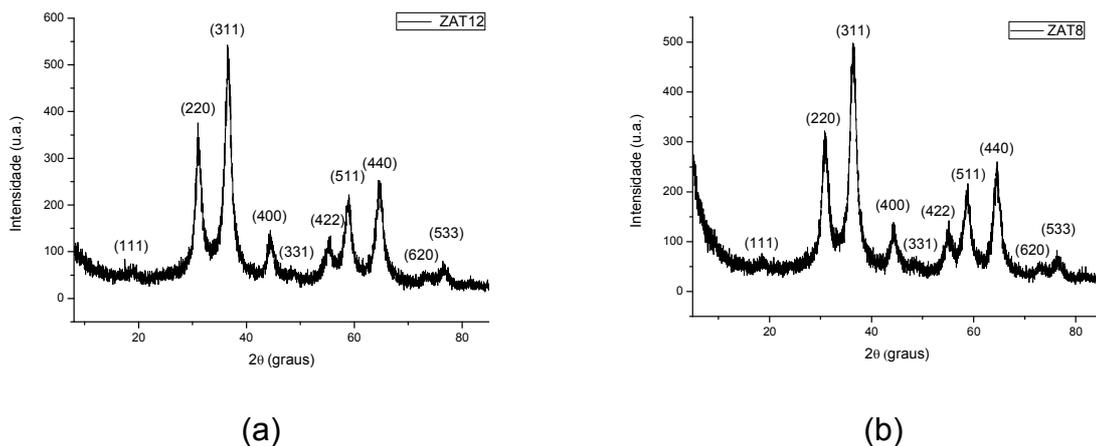
Com o agente mineralizador ureia em tempo de síntese de longo alcance foi possível obter a fase aluminato de zinco, porém com outros agentes mineralizadores, como o hidróxido de sódio e o hidróxido de amônio não foi possível obter a fase desejada. Segundo Tagliaferro et al (2005), a ureia se decompõe entre  $85\text{-}90^\circ\text{C}$ , liberando fonte de íons hidroxila ( $\text{OH}^-$ ). Então, esta temperatura só foi atingida no interior do ambiente hidrotérmico assistido por micro-ondas, quando a síntese já se encontra em andamento, provocando assim a decomposição da mesma, ao contrário dos outros agentes mineralizadores utilizados, os quais já elevam o pH da solução reagente antes de colocá-los no interior do reator. Possivelmente este fato pode estar relacionado com a formação ou não da fase desejada. Logo, dos três agentes mineralizadores utilizados, apenas com a ureia foi possível sintetizar o aluminato de zinco monofásico.

### 5.1.2 – Efeito do tempo de exposição ao micro-ondas na síntese do $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$

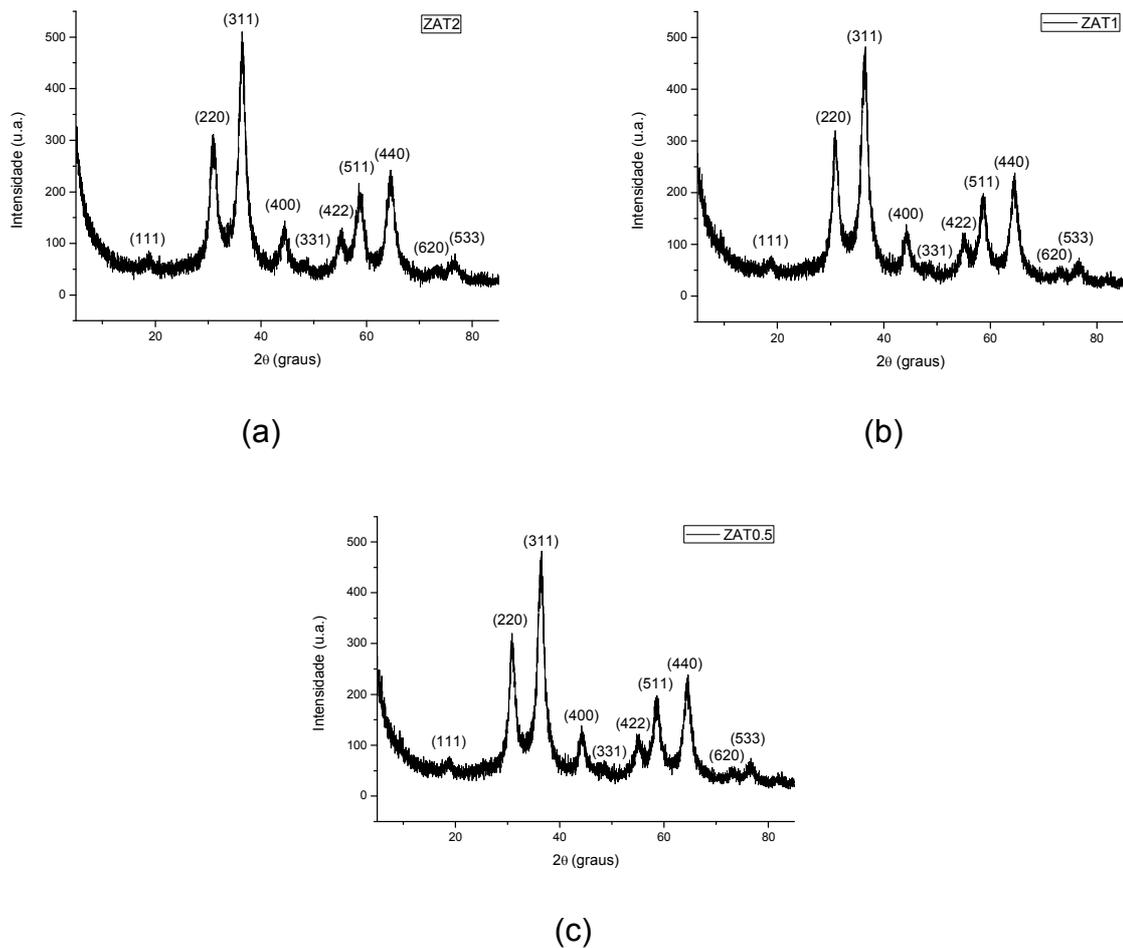
Após a obtenção da fase  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  utilizando-se como agente mineralizante a uréia, na temperatura de  $180^\circ\text{C}$  e 12 horas de exposição ao micro-ondas, foi realizado um estudo para avaliar o efeito do tempo de exposição na obtenção da fase desejada. Para isso, os tempos de exposição foram reduzidos para 8, 2, 1 e 0,5 horas, fixando-se a mesma temperatura ( $180^\circ\text{C}$ ). Os resultados se encontram a seguir.

#### 5.1.2.1 – Difração de Raios – X

O aluminato de zinco ( $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ) foi obtido através do processo hidrotérmico assistido por micro-ondas em diferentes tempos de exposição ao micro-ondas a uma temperatura de  $180^\circ\text{C}$ . Na Figura 21 e 22, encontram-se os difratogramas de raios-X (DRX) das amostras ZAT12, ZAT8, ZAT2, ZAT1 e ZAT0,5 processados em 12, 8, 2, 1 e 0,5 horas, respectivamente.



**Figura 21** – Difratograma de raios – X do aluminato de zinco  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  obtido em diferentes tempos de exposição ao micro-ondas: (a) 12h e (b) 8h.



**Figura 22** – Difratoograma de raios – X do aluminato de zinco ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> obtido em diferentes tempos de exposição ao micro-ondas: (a) 2h, (b) 1h, (c) 0,5h.

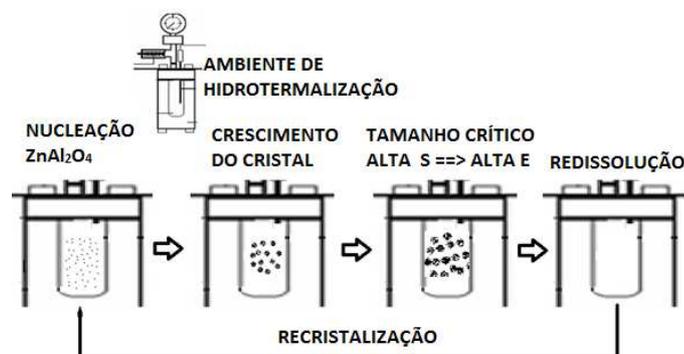
Conforme análise das Figuras 21 e 22, foi observado que os difratogramas de todas as amostras são da fase aluminato de zinco (Gahnita), e os planos de difração são característicos da estrutura do aluminato de zinco do tipo espinélio, sistema cristalino do tipo cúbico e simetria Fd3m, confirmado através da ficha padrão conforme a biblioteca do *International Center for Diffractional Data* (ICDD) que corresponde ao número 05-0669. Então, a fase foi invariável com relação ao parâmetro de síntese avaliado, ou seja, tanto em síntese de longo alcance (12 horas) quanto em síntese de curto alcance (0,5 horas) foi possível observar a formação da fase aluminato de zinco.

Na Tabela 04 encontram-se os resultados de Tamanho de Cristalito ( $D_{DRX}$ ), Cristalinidade Relativa (CR) e Parâmetro de rede **a**.

**Tabela 04** –Cristalinidade Relativa (CR), Tamanho de Cristalito ( $D_{DRX}$ ) e Parâmetro de rede (a) a partir dos difratogramas de raios – X das amostras de aluminato de zinco obtidas através do método hidrotérmico assistido por micro-ondas.

Amostra	ZAT12	ZAT8	ZAT2	ZAT1	ZAT0,5
$D_{DRX}$ (nm)	6,0	5,6	5,7	5,9	5,7
CR(%)	96,9	88,0	90,1	91,9	100
a (Å)	8,16	8,18	8,13	8,17	8,17

Conforme observado na Tabela 04 os  $D_{DRX}$  variaram entre 5,6 até 6,0nm, não sendo percebida variação considerável deste parâmetro em função dos diferentes tempos de processamento. Isso pode ser explicado devido ao fato de que, no caso do  $ZnAl_2O_4$  obtido em uma temperatura de 180°C, há a formação de uma pressão autógena entre 12–13 bar, o que é relativamente maior do que outros trabalhos de síntese HMO (Moura, 2008; Simões; 2010; Keyson; 2008), fazendo com que o  $D_{DRX}$  não ultrapasse 6nm (tamanho crítico), até mesmo quando a síntese é de longo alcance (8h e 12h). Isto pode estar ocorrendo, possivelmente porque a pressão elevada faz com que o material entre em processo de cristalização-dissolução-recristalização (Luo; et al 2008). Ou seja, há a formação do material, porém a energia é suficientemente alta para promover a sua redissolução das partículas com alta área superficial e, em seguida, a recristalização, como consequência de uma elevada pressão autógena (Figura 23). Esta alta energia promovida pelas micro-ondas, que é requerida para a formação da fase, pode estar provocando uma aceleração no mecanismo de dissolução/recristalização do  $ZnAl_2O_4$ .



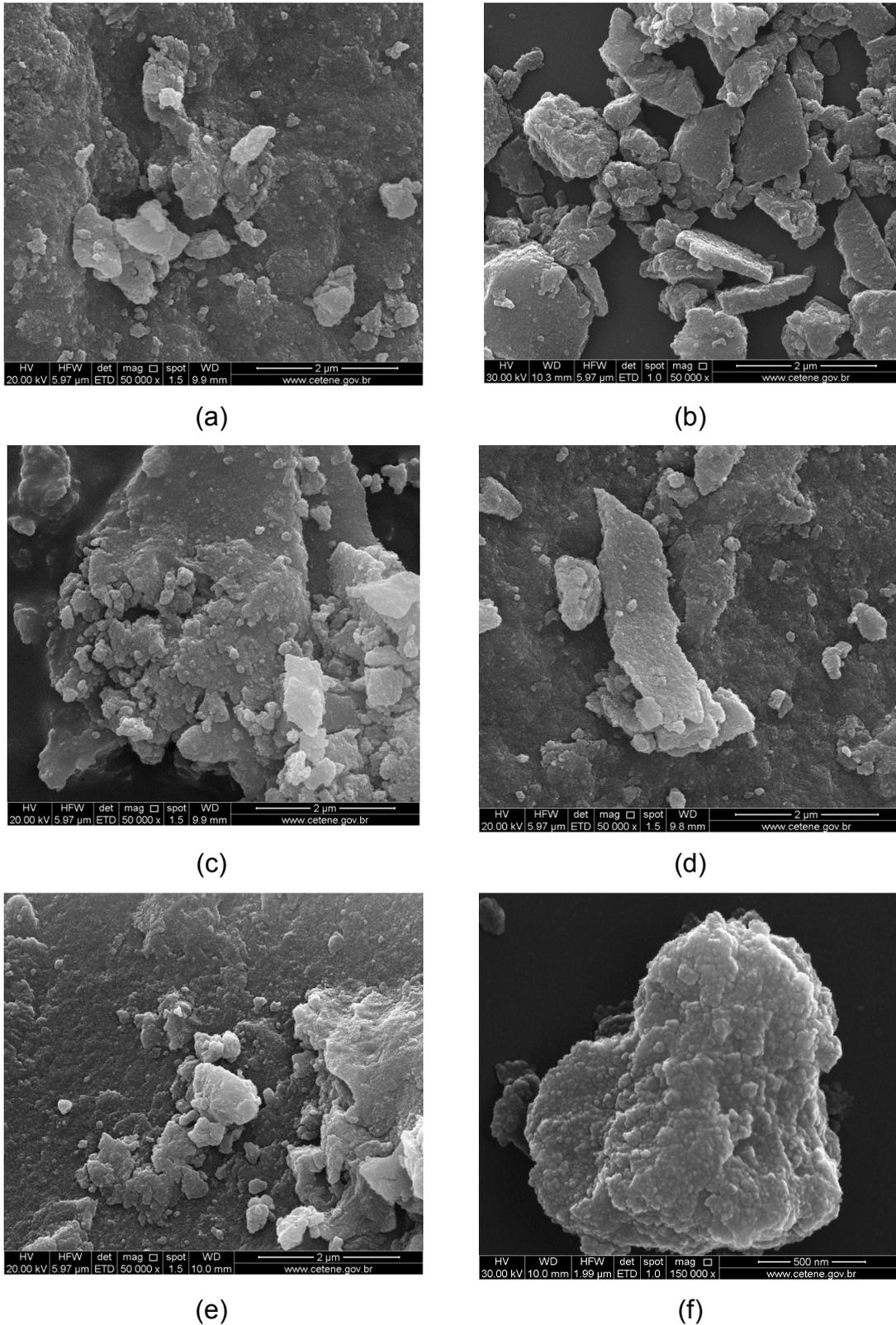
**Figura 23** – Mecanismo de cristalização-dissolução-recristalização

A cristalinidade relativa não variou consideravelmente em função do tempo de tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas. Estas pequenas variações de cristalinidade observadas em função do tempo provavelmente estão relacionados a processos de cristalização-dissolução-recristalização, como explicada acima. Logo, a cristalinidade relativa para a síntese do  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas não sofre efeito do tempo de exposição. Este resultado está de acordo com o reportado anteriormente na literatura (Luo et al, 2008; Cavalcante et al, 2009).

Quanto ao resultado dos parâmetros de rede das amostras de aluminato de zinco obtidas em diferentes tempos de exposição a micro-ondas a uma temperatura de  $180^\circ\text{C}$  e ilustrados na Tabela 04, foi observado que não há diferenças significativas entre eles. Ou seja, há pouca variação na célula unitária com o aumento do tempo. Os valores apresentaram-se pouco superiores aos da ficha padrão 05-0669, que foi de  $8,0848\text{\AA}$ . Isto pode estar ocorrendo devido às condições experimentais (temperatura de tratamento, taxa de aquecimento e/ou tempo de processamento) empregados na síntese que são capazes de promover a formação de defeitos estruturais, estresses residuais e/ou pequenas distorções nos parâmetros de rede para este óxido misto. Essas pequenas variações podem estar decorrendo da cinética rápida na formação dos nanocristais sintetizados através do método HMO (Rao et al, 1999; Luo, et al 2008). Os resultados obtidos neste trabalho estão de acordo com Chen et al; 2002a & Chen et al; 2002b.

### **5.1.2.2 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

A Figura 24 ilustra o resultado da morfologia dos pós obtidos através do processamento hidrotérmico assistido por micro-ondas das amostras ZAT12, ZAT8, ZAT2, ZAT1 e ZAT0,5 por meio da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As micrografias a seguir apresentam suas respectivas imagens com um aumento de 50.000X, exceto a letra (f) a qual está com ampliação de 150000X.



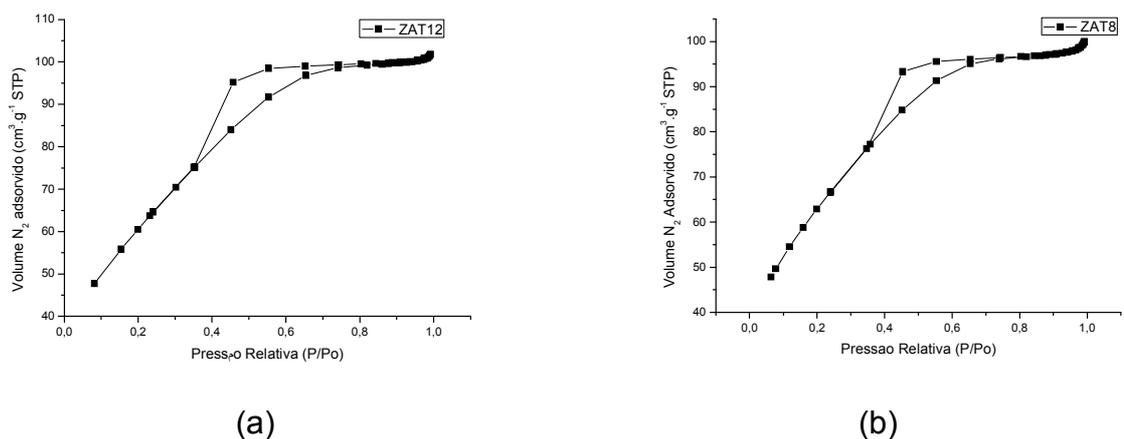
**Figura 24** – Micrografias obtidas por MEV para as amostras de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  sintetizadas através do método hidrotérmico assistido por micro-ondas a uma temperatura de  $180^\circ\text{C}$  em diferentes tempos de exposição ao micro-ondas. (a) ZAT12, (b) ZAT8, (c) ZAT2, (d) ZAT1, (e) ZAT0,5 onde os tempos de síntese foram respectivamente: 12, 8, 2, 1 e 0,5 horas e (f) ampliação 150.000X ZAT8.

Através da observação das micrografias ficou evidenciada a característica nanométrica do pó de aluminato de zinco obtido através do processo hidrotérmico assistido por micro-ondas. O material apresenta-se agregado e poroso (aglomerados moles). O material apresenta aglomerações menores adsorvidas em aglomerados maiores. Essas agregações de numerosas nanopartículas são de fácil desagregação, possivelmente, interligadas através das forças de Van der Waals.

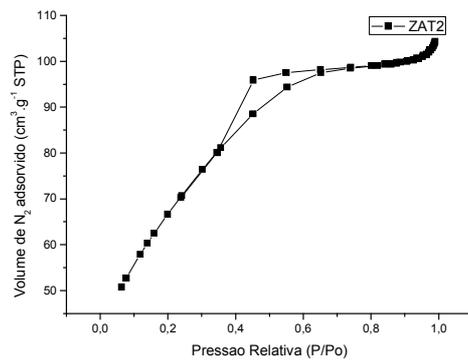
Não foram observadas diferenças expressivas entre os aspectos morfológicos apresentados pelos  $ZnAl_2O_4$  obtidos em tempos de processamento hidrotérmico assistido por micro-ondas diferentes, ou seja, o tempo de síntese não alterou significativamente as características morfológicas dos pós obtidos.

### 5.1.2.3 – Análises texturais

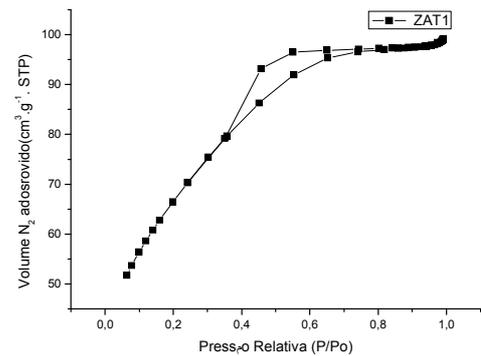
As Figuras 25 e 26 ilustram as isotermas de adsorção e dessorção de  $N_2$  referente às amostras ZAT12, ZAT8, ZAT2, ZAT1 e ZAT0,5 obtidos pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas em diferentes tempos de exposição as micro-ondas.



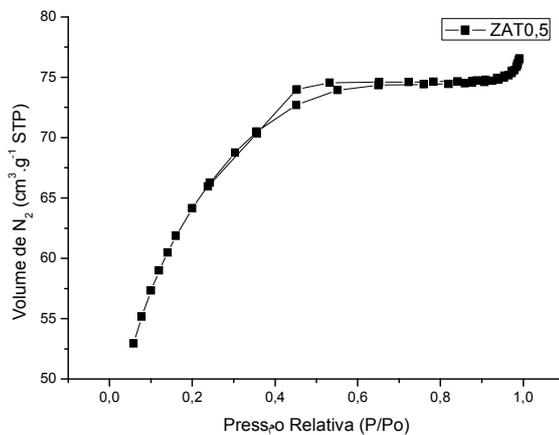
**Figura 25** – Isotermas de adsorção e dessorção de  $N_2$  para as amostras de  $ZnAl_2O_4$  sintetizadas através do método hidrotérmico assistido por micro-ondas a uma temperatura de  $180^\circ C$  em diferentes tempos de obtenção. (a) ZAT12 e (b) ZAT8 onde os tempos de síntese foram respectivamente: 12 e 8 horas.



(c)



(d)



(e)

**Figura 26** – Isotermas de adsorção e dessorção de  $N_2$  para as amostras de  $ZnAl_2O_4$  sintetizadas através do método hidrotérmico assistido por micro-ondas a uma temperatura de  $180^\circ C$  em diferentes tempos de obtenção. (a) ZAT2, (b) ZAT1 e (c) ZAT0,5 onde os tempos de síntese foram respectivamente: 2, 1 e 0,5 horas.

Estas isotermas não apresentaram diferenças entre si com o aumento do tempo de exposição as micro-ondas, ou seja, não foi observado nenhum efeito do tempo de exposição as micro-ondas no tipo de isotermas. De acordo com a classificação de IUPAC (SING, 1985), elas podem ser classificadas como uma mistura entre tipo I e IV. Esse tipo de isoterma caracteriza materiais porosos com natureza predominante de poros do tamanho meso. Este resultado está de acordo com Zawadzki et al 2006. Porém, outros trabalhos de síntese do aluminato de zinco apresentam isotermas do tipo IV (WALERCZYK, 2011; ZAWADZKI,2009;

GRABOWSKA, 2006). O loop de histerese apresenta-se do tipo H-3, que são característicos de óxidos inorgânicos porosos. Estes mesoporos, em geral, estão associados a agregados não rígidos de partículas, onde os poros apresentam morfologia de cunha, cones e/ou placas paralelas (FIGUEREIDO e RIBEIRO, 1987).

As características estruturais dos pós de aluminato de zinco ( $ZnAl_2O_4$ ) sintetizados através do método hidrotérmico assistido por micro-ondas a partir dos dados de BET, estão apresentados na Tabela 05

**Tabela 05** – Características texturais das amostras de aluminato de zinco obtidos através do método hidrotermal assistido por micro-ondas em vários tempos de exposição as micro-ondas, na temperatura de 180°C.

<b>Amostra</b>	<b>Área Superficial (<math>m^2 \cdot g^{-1}</math>)</b>	<b>Volume médio do poro (<math>cm^3 \cdot g^{-1}</math>)</b>
<b>ZAT12</b>	226,4	0,1049
<b>ZAT8</b>	229,8	0,1094
<b>ZAT2</b>	243,5	0,1085
<b>ZAT1</b>	241,2	0,0960
<b>ZAT0.5</b>	226,4	0,0961

Os materiais preparados apresentaram uma alta área de superfície específica, o que pode estar correlacionado com os tamanhos médios de cristalito muito pequenos. Praticamente não ocorreu diferença entre as áreas superficiais específicas com o aumento do tempo de tratamento HMO a 180°C. Estas áreas obtidas apresentam-se como uma das mais altas já reportadas na literatura para este material (ZAWADZKI, 2009; GIANNAKAS, 2007; WALERCZK, 2011; TIAN, 2009; ZHU, 2011), devido ao fato de o composto ter sido obtido a uma temperatura baixa quando comparado com outras metodologias de obtenção deste mesmo material (COSTA, 2006; NIKUMBH, 2010; CHARINPANITKUL, 2009). Zawadzki et al (2006) também obtiveram aluminato de zinco através do método HMO com área superficial alta ( $220m^2 \cdot g^{-1}$ ), no entanto utilizou uma metodologia mais laboriosa, na

qual foi utilizado o  $\text{Al}_2(\text{OH})_{6-x}(\text{NO}_3)_x$  como precursor, que demandou 72 horas para ser preparado, além de aplicar uma temperatura mais elevada (mínima de 200°C).

O volume médio do poro variou entre 0.096 – 0.1094  $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ , ou seja, praticamente não apresentou variação com o tempo de tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas. Em outro trabalho com aluminato de zinco obtido também pelo método HMO, entretanto com a utilização de precursores diferentes, Zawadzki et al (2006) obtiveram este material com volume de poro de 0.135 $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ . Apesar destes materiais apresentarem altas áreas superficiais, o volume médio dos poros apresentou-se levemente inferior quando comparado com o volume do poro de outros aluminatos de zinco (WALERCZYK, 2011; ZAWADZKI, 2009; GIANNAKAS, 2007). Isto pode estar relacionado ao tipo de precursor utilizado junto aos reagentes de partida.

Na Tabela 06 estão representadas as características estruturais das amostras de aluminato de zinco obtidos por síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas a uma temperatura de 180°C partir dos dados obtidos pelo método BJH.

**Tabela 06** – Características estruturais dos poros das amostras de aluminato de zinco obtidas através do método hidrotérmico de micro-ondas em uma temperatura de 180°C. Média dos tamanhos de poros (BJH).

<b>Amostra</b>	<b>Média do tamanho de poro (adsorção/dessorção) (nm)</b>
<b>ZAT12</b>	3,40
<b>ZAT8</b>	3,37
<b>ZAT2</b>	3,42
<b>ZAT1</b>	3,34
<b>ZAT0.5</b>	3,27

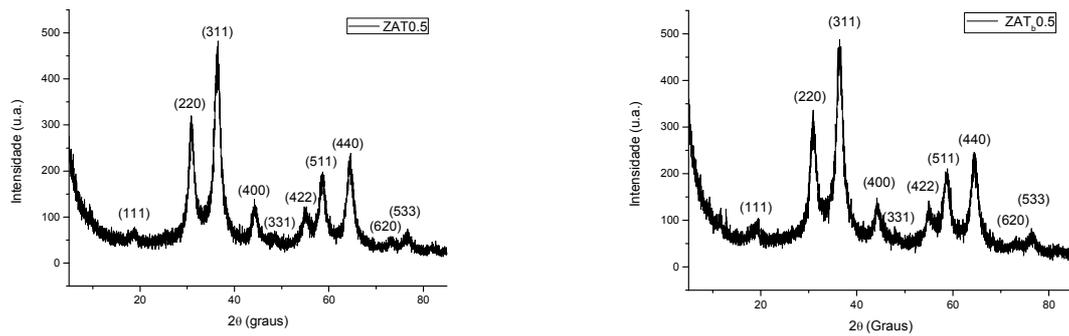
Os tamanhos de poro (entre 3,3 e 3,4nm) para todas as amostras obtidas praticamente não foram influenciados pela a ação do tempo de tratamento hidrotérmico. De acordo com Flory (1953), a adsorção de nitrogênio (N<sub>2</sub>) pode ser aplicada com o objetivo de avaliar os materiais porosos cujo tamanho dos poros segue a seguinte classificação: i) diâmetros inferiores a 2nm são denominados de microporos, ii) diâmetros de poros entre 2-50nm são classificados como mesoporos e por último iii) acima de 50nm são denominados de macroporos. Com bases nesta referência e consultando a Tabela 04, foi observado que o aluminato de zinco apresenta característica de um material mesoporoso, porém com poros bem próximos do limite superior da microporosidade. Este resultado está de acordo com os tamanhos de poros do ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> obtidos através do método solvotermal de micro-ondas (Staszak; 2010) e hidrotérmico convencional (Grabowska; 2006).

### **5.1.3 – Efeito da temperatura na obtenção do ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas**

Com a finalidade de tornar mais branda ainda as condições da síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas para aluminato de zinco, foram realizadas sínteses em uma temperatura de trabalho fixada em 150°C no tempo de 30 minutos e foi feita a comparação com o pó obtido a 180°C no mesmo tempo de obtenção.

#### **5.1.3.1 – Difração de raios-X**

Os difratogramas de raios – X das amostras ZAT0.5 e ZATb0.5 estão representados na Figura 27, na qual a primeira foi obtida a uma temperatura de 180°C e a segunda a 150°C, ambas submetidas ao mesmo tempo de síntese, que foi de 30 minutos.



**Figura 27** – Difratoogramas de raios – X das amostras ZAT0.5 e ZATb0.5, ambas obtidas em trinta minutos de síntese em temperaturas de 180°C e 150°C, respectivamente.

De acordo com a Figura 26, as amostras são aluminato de zinco, cujos planos de difração são característicos deste óxido misto do tipo espinélio, sistema cristalino cúbico e simetria  $Fd3m$ , confirmado através da ficha padrão conforme biblioteca do *International Center for Diffractional Data (ICDD)*, de número 05-0669.

Na Tabela 07 encontram-se os resultados de Tamanho de Cristalito ( $D_{DRX}$ ), Cristalinidade Relativa (CR) e Parâmetro de rede  $a$ .

**Tabela 07** – Cristalinidade Relativa (CR), Tamanho de Cristalito ( $D_{DRX}$ ) e Parâmetro de rede ( $a$ ) a partir dos difratoogramas de raios – X das amostras de aluminato de zinco obtidas através do método hidrotérmico assistido por micro-ondas.

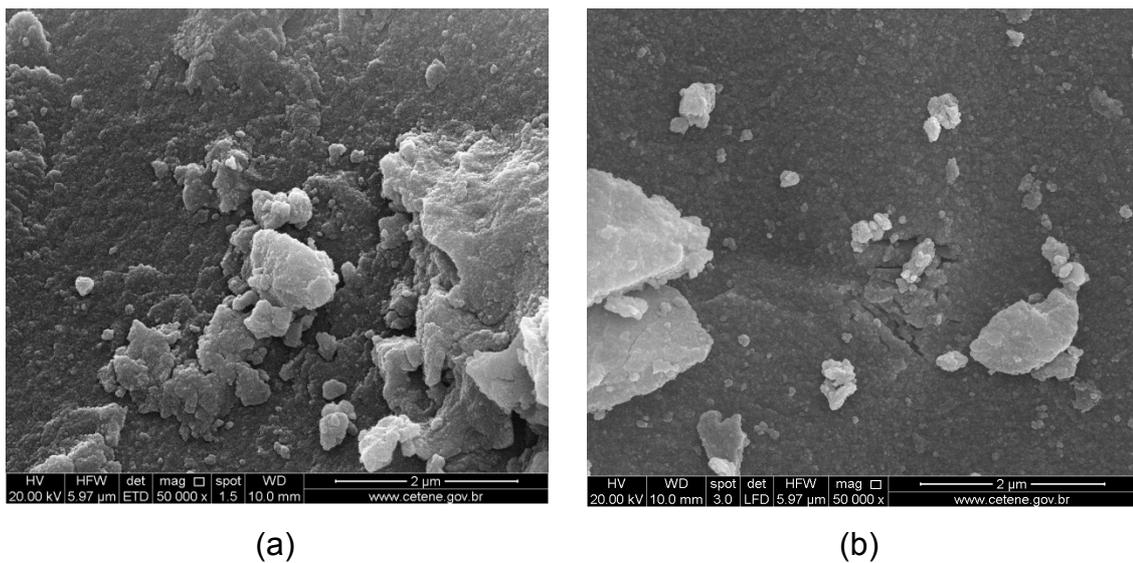
Amostra	ZAT0.5	ZATb0.5
$D_{DRX}$ (nm)	5,7	5,5
CR(%)	100	100
$a$ (Å)	8,17	8,18

Praticamente não ocorreu variação do tamanho de cristalito ( $D_{DRX}$ ) para as amostras sintetizadas nas diferentes temperaturas. Estes também apresentaram a mesma cristalinidade relativa e praticamente não houve variação do parâmetro de rede  $a$ . Segundo Tzing et al (1996), o  $ZnAl_2O_4$  apresenta alta estabilidade mecânica e térmica. Possivelmente, assim que este óxido é formado no interior do equipamento hidrotérmico de micro-ondas, devido a estas propriedades deste

material, este torna-se praticamente não influenciado por este parâmetro de síntese, ou seja, uma diferença de 30°C na temperatura de obtenção não alterou as características dos pós.

### 5.1.3.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 28 ilustra o resultado da morfologia dos pós obtidos através do processamento hidrotérmico assistido por micro-ondas das amostras ZAT0.5 e ZATb0,5 por meio da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As micrografias a seguir apresentam suas respectivas imagens com um aumento de 50.000X.



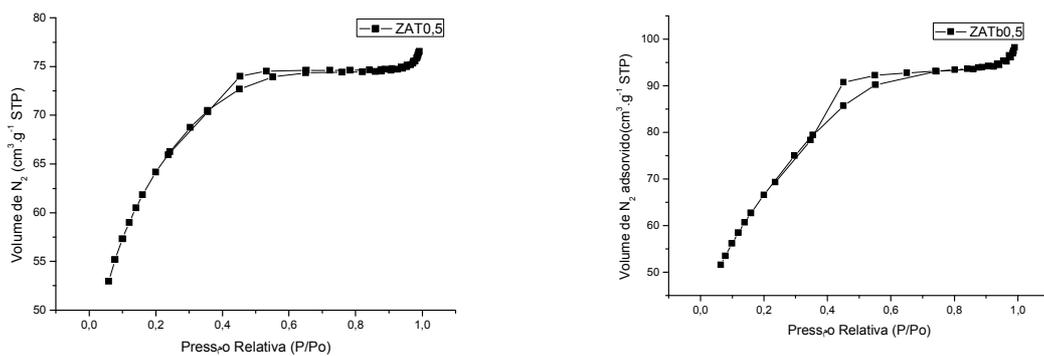
**Figura 28** – Micrografias obtidas por MEV para as amostras ZAT0.5 e ZATb0.5, ambas obtidas em trinta minutos de síntese em temperaturas de 180°C e 150°C, respectivamente.

Para ambas as temperaturas de síntese, o material apresenta-se agregado e poroso (aglomerados moles). Observa-se aglomerações menores adsorvidas em aglomerados maiores. Estas agregações de numerosas nanopartículas são de fácil desagregação, possivelmente, interligadas através das forças de Van der Waals.

Não foram observadas diferenças expressivas entre os aspectos morfológicos apresentados pelos  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  obtidos em temperaturas de processamento hidrotérmico assistido por micro-ondas diferentes, ou seja, a diferença de temperatura da síntese ( $\Delta T = 30^\circ\text{C}$ ) não alterou significativamente as características morfológicas dos pós obtidos.

### 5.1.3.3 – Análises texturais

A Figura 29 ilustra as isotermas de adsorção e dessorção de  $\text{N}_2$  referente às amostras ZAT0.5 e ZATb0.5 obtidos pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas em diferentes temperaturas de exposição as micro-ondas.



**Figura 29** – Isotermas de adsorção e dessorção de  $\text{N}_2$  para as amostras ZAT0.5 e ZATb0.5, ambas obtidas em trinta minutos de síntese em temperaturas de  $180^\circ\text{C}$  e  $150^\circ\text{C}$ , respectivamente.

As isotermas não apresentaram diferenças entre si, ou seja, ambas podem ser classificadas como uma mistura entre o tipo I e IV, de acordo com a classificação da IUPAC (SING, 1985).

As características texturais dos pós de aluminato de zinco obtidos em temperaturas de  $180^\circ\text{C}$  e  $150^\circ\text{C}$  referentes as amostras ZAT0.5 e ZATb0.5, respectivamente, estão representadas na Tabela 08.

**Tabela 08** – Características texturais das amostras de aluminato de zinco para as amostras ZAT0.5 e ZATb0.5, ambas obtidas em trinta minutos de síntese em temperaturas de 180°C e 150°C, respectivamente.

<b>Amostra</b>	<b>Área Superficial (m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Volume médio do poro (cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>)</b>
<b>ZAT0.5</b>	226,4	0,0961
<b>ZATb0.5</b>	241,8	0.1146

A amostra obtida em uma temperatura de síntese menor (150°C) apresentou uma área superficial ligeiramente maior que a amostra obtida a 180°C. Esta diferença de 15,4 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> na área superficial pode estar correlacionada com a diferença de temperatura utilizada durante o tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas. Ou seja, na menor temperatura de síntese o aluminato apresentou-se com maior área de superfície. Quanto ao volume médio de poro, as amostras não apresentaram uma variação significativa.

Na Tabela 09 estão representadas as características estruturais dos poros das amostras de aluminato de zinco para as amostras ZAT0.5 e ZATb0.5, ambas obtidas em trinta minutos de síntese em temperaturas de 180°C e 150°C, respectivamente.

**Tabela 09** – Características estruturais dos poros das amostras de aluminato de zinco para as amostras ZAT0.5 e ZATb0.5, ambas obtidas em trinta minutos de síntese em temperaturas de 180°C e 150°C, respectivamente.

<b>Amostra</b>	<b>Média do Tamanho poro (nm)</b>
<b>ZAT0.5</b>	3,27
<b>ZATb0.5</b>	3,00

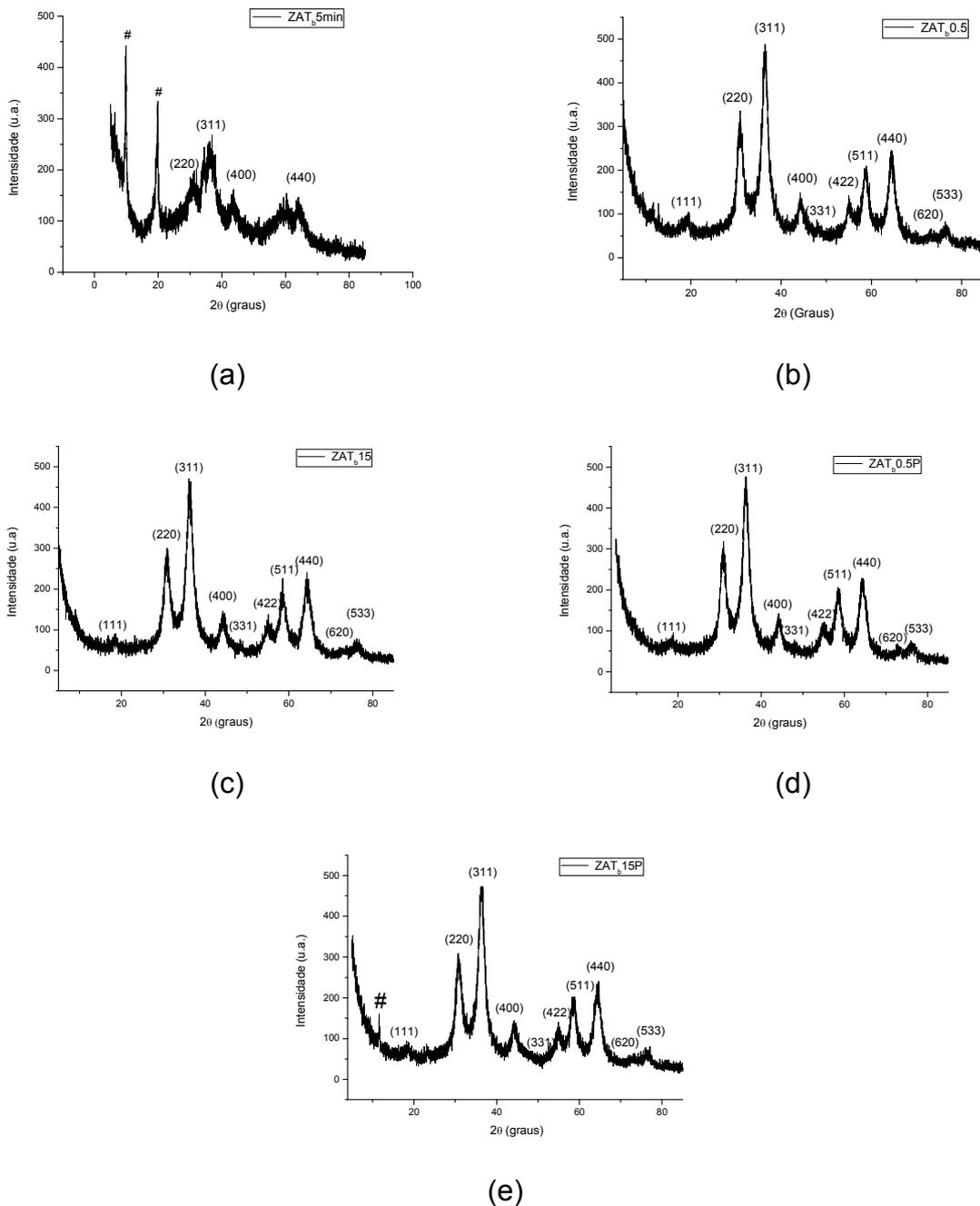
O tamanho do poro para as obtida com 150°C apresentou-se inferior a amostra obtida em maior temperatura. Entretanto, no geral, sugere-se que o aluminato de zinco praticamente não apresentou alterações estruturais e texturais e quando sintetizados em temperaturas de 180°C e 150°C em tempos de 30 minutos de tratamento térmico, possivelmente por ser um composto que apresenta uma alta estabilidade térmica e mecânica (TZING, 1996; PUGNET, 2010).

#### **5.1.4 – Efeito do direcionador Polietilenoglicol (PEG) na obtenção do $ZnAl_2O_4$ pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas**

Para estas sínteses, foi mantido como o agente mineralizador a uréia e nitratos dos cátions zinco e alumínio na proporção em mols de 1:2, respectivamente. Foi utilizado como direcionador o polietilenoglicol (PEG), que serve para a formação de estruturas bem organizadas, ou seja, agindo como um modelador (template), na proporção de 1:1 em mols de PEG para soma dos mols dos cátions metálicos precursores (Zn e Al), respectivamente num tempo de 15 minutos de reação.

##### **5.1.4.1. – Difração de raios – X**

O pós foram obtidos através do processo hidrotérmico assistido por micro-ondas em diferentes tempos a uma temperatura fixa de 150°C. Na Figura 30 a; b; c; d e e encontram-se os difratogramas de raios-X (DRX) das amostras  $ZAT_b5min$ ,  $ZAT_b0.5$ ;  $ZAT_b15$ ;  $ZAT_b0.5P$  e  $ZAT_b15P$  processadas em tempo de cinco minutos sem PEG, em 30 minutos sem PEG, 15 minutos sem PEG, 30 minutos com PEG e 15 minutos com PEG, respectivamente.



**Figura 30** – Difratoograma de Raios – X das amostras ZATb5 (a) tempo de exposição em micro-ondas de cinco minutos onde o símbolo # representa as fases não identificadas, ZATb0.5 (b) tempos de exposição em micro-ondas de trinta minutos, ZATb015 (c) tempo de exposição de quinze minutos, ZATb0.5P (d) tempo de exposição de 30 minutos com polietilenoglicol e ZATb15P (e) 15 minutos com polietilenoglicol.

De acordo com a Figura 30, as amostras ZAT<sub>b</sub>0.5, ZAT<sub>b</sub>15, ZAT<sub>b</sub>0.5P e ZAT<sub>b</sub>15P apresentaram a fase aluminato de zinco (Gahnita), nos quais os planos de difração são característicos da estrutura do aluminato de zinco do tipo espinélio, sistema cristalino do tipo cúbico e simetria Fd3m, confirmado através da ficha padrão de número 05-0669. A amostra ZAT<sub>b</sub>15P ainda evidencia uma pequena proporção da fase não identificada. Comparando este resultado com a amostra ZAT<sub>b</sub>15, ambas processadas em quinze minutos, esta última não apresenta a fase não identificada, indicando que a presença do direcionador provoca o retardamento da formação da fase desejada de ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e ajuda na formação de fases espúrias. Mas isso ocorre com tempo de exposição menor ao micro-ondas. No tempo de síntese de 30 minutos, não há interferência da presença do direcionador.

Também foi observado que os difratogramas da amostra ZAT<sub>b</sub>5min, não formou a fase por completo, esta amostra apresentou dois picos não identificados representados através do símbolo (#) constante na Figura 30, isto ocorreu possivelmente porque o tempo de processamento de 5 minutos não foi suficiente para dar origem a formação da fase, porém observa-se o surgimento dos picos pertencentes a fase do aluminato de zinco (ficha 05-0669), referentes aos planos (220), (311), (400) e (440), evidenciando o começo da formação da fase cristalina deste espinélio.

Conforme ilustrado na Figura 30a, estas fases não identificadas foram também observadas por Chen et al (2008) em várias tentativas de obter o ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, através do método hidrotérmico convencional, em temperaturas inferiores a 180°C por períodos superiores a 24 horas. Em estudo realizado por Chen et al (2008), utilizando temperaturas até 160°C, observaram a presença destas fases não identificadas, porém foi sugerido que seriam materiais com estruturas em duplas camadas de alumínio e zinco. Esta fase não identificada (#) não está presente em nenhuma amostra de aluminato de zinco processada na temperatura de 180°C (Figuras 21 e 22). Este fato sugere que estruturas em duplas camadas são formadas previamente a formação do aluminato de zinco, em temperaturas mais baixas. Para reforçar a tese, foi realizada uma síntese num tempo de síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas de 5 minutos na temperatura de 150°C, que está representada pelo difratograma mostrado na Figura 30a. Observa-se que, sob essas condições, a fase não identificada (#) está evidenciada; e aumentando o tempo de

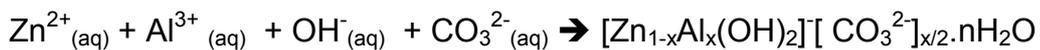
síntese para 15 e 30 minutos sem PEG, esta não aparece no difratograma de raios – X da Figura 30 (b) e (c).

Utilizando conhecimentos anteriores de reações químicas (TAGLIAFERRO; 2005; CHEN; 2002; FELTRE, 1974; MAHAN, 1987) pode ser sugerido um novo possível mecanismo de formação do aluminato de zinco em três passos via síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas na mais baixa temperatura reportada na literatura.

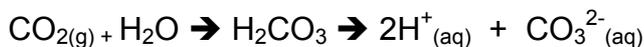
**(I)** Decomposição da Ureia (85-90°)



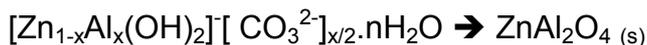
**(II)** Formação de estruturas em duplas camadas de alumínio e zinco



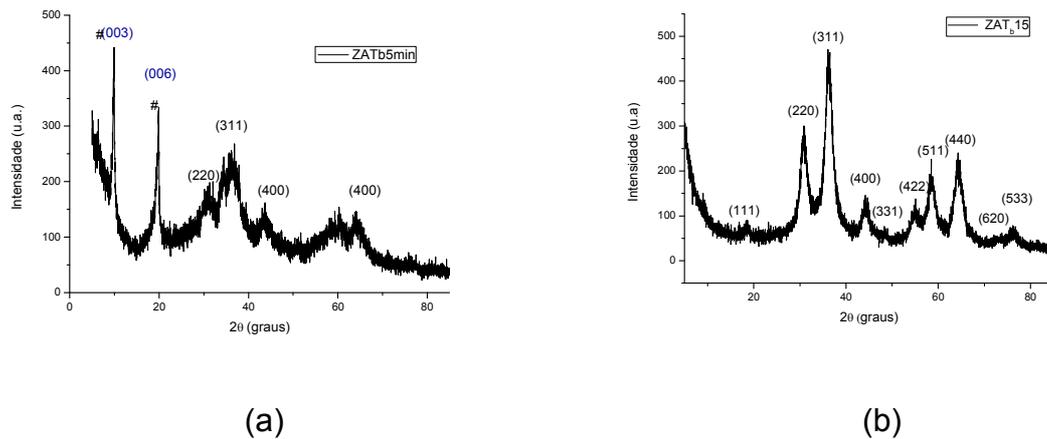
A espécie  $\text{CO}_3^{2-}$  provavelmente proveniente da dissolução do  $\text{CO}_2(\text{g})$  em água em pressão alta promovida pelo ambiente hidrotérmico via HMO.



**(III)** Colapso da estrutura de duplas camadas de alumínio e zinco e formação do aluminato de zinco em temperatura de 150°C no tempo de 15 minutos.



Logo, pode-se atribuir que esta fase anteriormente não identificada representada pelo símbolo (#) corresponde aos planos de difração (003) e (006) das estruturas duplas de camadas de alumínio e zinco ZnAl-LDH tipo hidrotalcita ficha ICDD 38-0486. Então ZnAl-LDH é observado na Figura 31a, correspondente a amostra sintetizada a 150°C por 5 minutos, na qual os planos (003) e (006) são característicos de ZnAl-LDH. No tempo de 15 minutos de tratamento hidrotérmico, foi possível obter a fase aluminato de zinco sem fases correspondentes a ZnAl-LDH a uma temperatura de 150°C conforme ilustrado na Figura 31b.



**Figura 31** – Difratoograma de Raios – X das amostras (a) tempo de exposição em micro-ondas de cinco minutos, (b) tempos de exposição em micro-ondas quinze minutos.

Na Tabela 10 encontram-se os resultados de Tamanho de Cristalito ( $D_{DRX}$ ), Cristalinidade Relativa (CR), e Parâmetro de rede **a** referentes as amostras sintetizadas com PEG e sem PEG.

**Tabela 10** – Cristalinidade Relativa (CR), Tamanho de Cristalito ( $D_{DRX}$ ) e Parâmetro de rede (a) das amostras de aluminato de zinco obtido através do método hidrotérmico assistido por micro-ondas a uma temperatura de 150°C.

Amostra	ZAT <sub>b</sub> 15	ZAT <sub>b</sub> 0.5	ZAT <sub>b</sub> 15P	ZAT <sub>b</sub> 0.5P
$D_{DRX}$ (nm)	4,65	5,51	4,98	5,00
CR(%)	96,82	100,00	99,28	100,00
<b>a</b> (Å)	8,17	8,18	8,18	8,18

Conforme observado na Tabela 10, o tamanho de cristalito para a amostra sintetizada em um tempo de 15 minutos (ZAT<sub>b</sub>15), foi de 4,65nm e para amostra sintetizada em 30 minutos foi de 5,51nm, mostrando que com o aumento do tratamento hidrotérmico ocorreu um pequeno aumento do tamanho de cristalito e cristalinidade relativa. Para amostras ZAT<sub>b</sub>15P e ZAT<sub>b</sub>0.5P não foi observada a

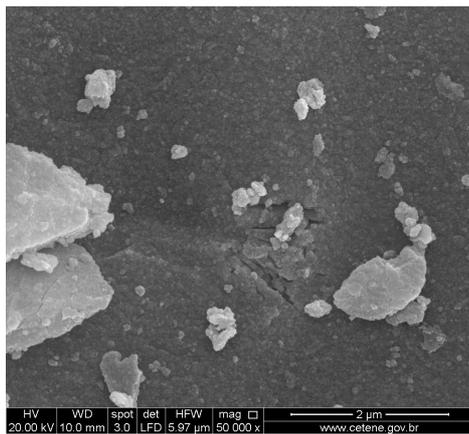
variação do tamanho de cristalito. Ou seja, a síntese utilizando o direcionador PEG não influenciou significativamente nos tamanhos de cristalito. A cristalinidade relativa também quase não variou com o aumento do tempo de síntese. Nota-se que a cristalinidade foi semelhante para as amostras sintetizadas no tempo de 30 minutos, evidenciando ainda, que o PEG também não influenciou na cristalinidade relativa do material. Os tamanhos de partículas comprovam a natureza nanométrica do aluminato de zinco obtidos em todas as condições aplicadas. Ainda, estes tamanhos de cristalitos apresentaram-se menores do que  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  obtidos através de outros métodos, como o da combustão a  $820^\circ\text{C}$  (COSTA, 2006); Pechine a temperatura de  $1000^\circ\text{C}$  (GAMA, 2009); hidrotérmico convencional a  $215^\circ\text{C}$  (CHEN, 2002) e de acordo com os resultados de Zawadzki et al (2009) através do método glicotérmico assistido por micro-ondas, menores tamanhos de cristalitos e cristalinidades foram obtidos devido a aplicação de baixa temperatura de tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas.

Quanto aos parâmetros de rede, não foram observadas mudanças significativas; a amostra sintetizada em 15 minutos sem PEG apresentou parâmetro a igual a  $8,17\text{Å}$  e as demais o parâmetro foi igual a  $8,18\text{Å}$ . Isto evidencia que a utilização de um direcionador (template) do tipo PEG400, não influenciou nos parâmetros de rede das amostras avaliadas.

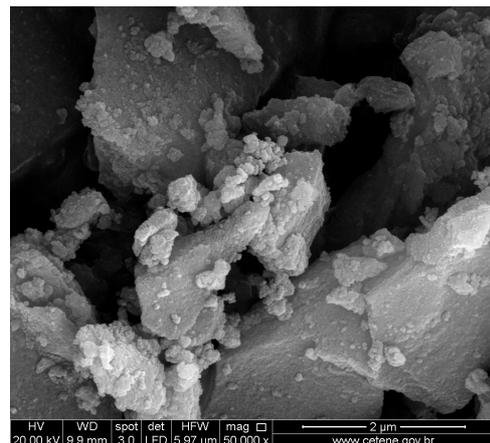
Os parâmetros de rede apresentaram-se um pouco maior que os da ficha padrão 05-0669. Isto pode estar ocorrendo devido às condições experimentais (temperatura de tratamento, taxa de aquecimento e/ou tempo de processamento) empregados na síntese que são capazes de promover a formação de defeitos estruturais, estresses residuais e/ou pequenas distorções nos parâmetros de rede para este óxido misto. Essas pequenas variações também podem ser decorrentes da cinética rápida na formação dos nanocristais sintetizados através do método HMO (Rao et al, 1999; Luo, et al 2008). Os resultados obtidos neste trabalho estão de acordo com Chen et al, 2002a & Chen et al, 2002b.

### 5.1.4.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

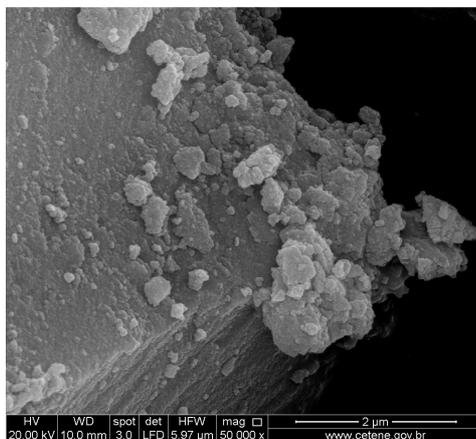
A Figura 32 ilustra o resultado da morfologia dos pós obtidos através do processamento hidrotérmico assistido por micro-ondas das amostras ZATb0.5, ZATb15, ZATb0.5P e ZATb15 por meio da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As micrografias a seguir apresentam suas respectivas imagens com um aumento de 50.000X.



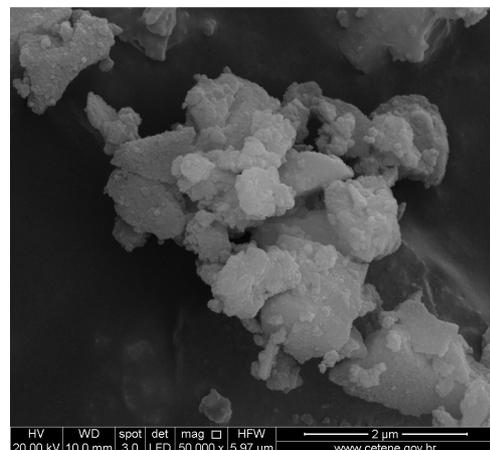
(a)



(b)



(c)



(d)

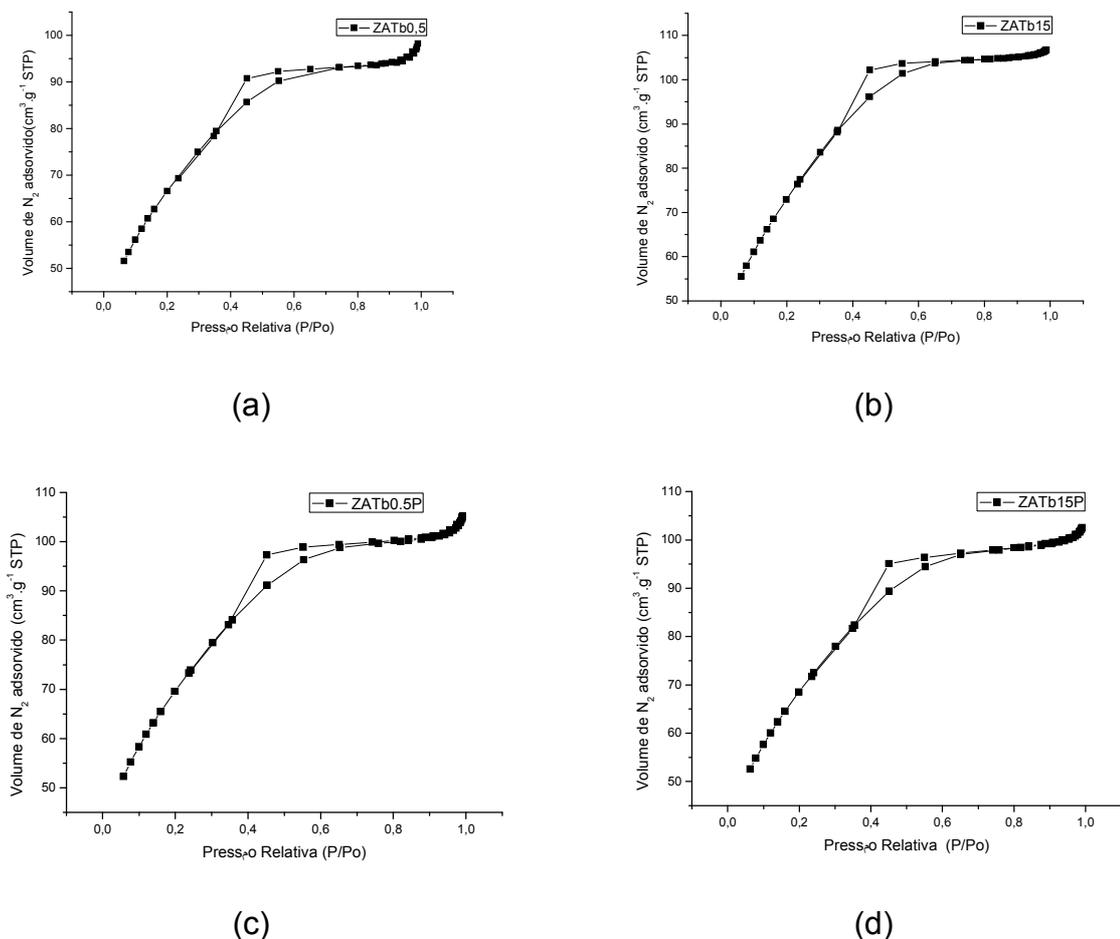
**Figura 32** – Micrografias obtidas por  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  sintetizadas através do método HMO de  $150^\circ\text{C}$  em diferentes tempos de obtenção. (a) ZATb0.5, (b) ZATb15, (c) ZATb0.5P e (d) ZATb 15P onde os tempos de síntese foram respectivamente: 30 e 15min sem PEG (a) e (b), 30 e 15min com PEG (c) e (d).

As amostras apresentam-se agregadas e porosas (aglomerados moles). Todas as amostras evidenciam aglomerados menores adsorvidos na superfície de aglomerados maiores. Estas agregações de numerosas nanopartículas são de fácil

desgregação e, possivelmente, interligadas através das atrações físicas de Van der Waals que atraem mutuamente as nanopartículas de aluminato de zinco. As amostras sintetizadas assistidas por PEG 400 (ZATb0.5P e ZATb15P) não apresentaram modificações morfológicas quando comparadas as amostras sintetizadas sem este direcionador (modificador) de estruturas. Possivelmente, a quantidade utilizada ou mesmo o peso molecular não foi suficiente para modificar a estrutura morfológica deste material.

#### 5.1.4.3 – Análises texturais.

A Figura 33 ilustra as isotermas de adsorção e dessorção de  $N_2$  referente às amostras ZATb0.5, ZATb15, ZATb0.5P, e ZAT15P obtidos pelo método HMO.



**Figura 33** – Isotermas de adsorção e dessorção de  $N_2$  para as amostras de  $ZnAl_2O_4$  sintetizadas através do método HMO a uma temperatura de  $150^\circ C$  em diferentes tempos de obtenção. (a) ZATb0.5, (b) ZATb15, (c) ZATb0.5P e (d) ZAT15P onde os tempos de síntese foram respectivamente: 30 e 15min sem PEG (a) e (b), 30 e 15min com PEG (c) e (d).

Por meio da Figura 33 observa-se que as curvas de adsorção/dessorção obtidas neste trabalho não apresentaram diferenças entre si com o aumento do tempo de exposição das micro-ondas (HMO) e/ou adição do direcionador PEG 400. Estas curvas apresentam-se compatíveis como uma mistura entre tipo I e IV, de acordo com a classificação de IUPAC (SING, 1985). Este tipo de isoterma caracteriza materiais porosos com natureza predominante de poros do tamanho meso. Este resultado está de acordo com Zawadzki et al 2006, que obtiveram este espinélio através do método HMO com a utilização de outros precursores. O loop de histerese apresenta-se do tipo H-3. Esses tipos de loop de histerese são característicos de óxidos inorgânicos porosos. Estes mesoporos, em geral, estão associados a agregados não rígidos de partículas, e os poros apresentam morfologia de cunha, cones e/ou placas paralelas (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1987).

O aluminato de zinco obtido através do método Pechine (GAMA, 2009); por hidrotérmico convencional (ZAWADZKI, 2009; GRABOWSKA, 2006) apresentam perfil do tipo IV, já Costa et al (2006) através do método de combustão, obteve isoterma com perfil do tipo V, resultados estes diferentes do óxido obtido neste trabalho, evidenciando a influência do método nas características texturais dos referido pó.

As características texturais dos pós de aluminato de zinco ( $ZnAl_2O_4$ ) sintetizados através do método hidrotérmico assistido por micro-ondas a partir dos dados de BET, estão apresentados na Tabela 11

**Tabela 11** – Características texturais das amostras de aluminato de zinco obtidos através do método hidrotérmico assistido por micro-ondas: Área superficial e Volume médio do poro.

<b>Amostra</b>	<b>Área Superficial (<math>m^2 \cdot g^{-1}</math>)</b>	<b>Volume médio poro (<math>cm^3 \cdot g^{-1}</math>)</b>
<b>ZATb0.5</b>	241,81	0.1146
<b>ZATb15</b>	266,57	0.1031
<b>ZATb0.5P</b>	254,11	0.1023
<b>ZATb15P</b>	249,79	0.0992

Os aluminatos preparados através do método HMO a 150°C apresentaram áreas superficiais específicas variando entre 241,81 e 266,57 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. A adição de PEG a mistura reacional não proporcionou variações bruscas nas áreas superficiais. Entretanto, estas áreas superficiais apresentam um elevado valor quando comparado com outras metodologias de obtenção para este referido material, como o da combustão a 820°C que foi encontrado um valor de área superficial de 125,19 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>.(COSTA, 2006); SOL-GEL a 500°C, com área de superfície de 43 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> (HARINPANITKUL, 2009); co-precipitação, com área superficial de 86 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> a uma temperatura de 600°C (FARHADI, 2010). Temperaturas altas acarretam em menores áreas superficiais. Essas áreas superficiais apresentam-se mais elevadas do que o aluminato de zinco sintetizado através do método glicotérmico assistido por micro-ondas em temperatura de 200°C/30min/25bar utilizando outros precursores (ZAWADZKI, 2009), cujo valor foi 133 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. A síntese destes pós cerâmicos a uma temperatura muito baixa pode estar relacionada com estas áreas superficiais mais altas reportadas na literatura para este óxido misto de alumínio e zinco (ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). O volume médio dos poros variou entre 0.0992 a 0.1146 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>, ou seja, praticamente não foi alterado com o tempo de síntese e/ou a utilização de um direcionador (PEG). Logo, a adição de PEG a mistura reacional não afetou as características texturais das amostras estudadas.

Na Tabela 12 estão representadas as características estruturais das amostras de aluminato de zinco obtidos por síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas a partir dos dados obtidos pelo método BJH.

**Tabela 12** – Características estruturais dos poros das amostras de aluminato de zinco obtidas através do método hidrotérmico de micro-ondas. Média dos tamanhos de poros por adsorção e dessorção (BJH).

<b>Amostra</b>	<b>Média do tamanho de poro (adsorção/dessorção) (nm)</b>
<b>ZATb0.5</b>	3,0023
<b>ZATb15</b>	3,1858
<b>ZATb0.5P</b>	3,3618
<b>ZATb15P</b>	3,3979

As médias dos tamanhos de poros para os materiais obtidos com a utilização do PEG400 foram ligeiramente maior do que os tamanhos de poros das amostras obtidas sem PEG. Observa-se que o a adição do PEG a mistura reacional acarretou em um ligeiro aumento no tamanho médio dos poros. Todos estes tamanhos de poros apresentaram-se superiores aos dos aluminatos obtidos através do método HMO com outros precursores por Zawadzki (2006) e menores que os obtidos através do método glicotérmico assistido por micro-ondas (WALERCZYK, 2011). De acordo com Flory (1953), estes poros estão classificados como mesoporos, com limite próximo ao limite superior da microporosidade. Este resultado de tamanho de poro está de acordo com Staszak (2010) e com Grabowska (2006).

No geral, o aluminato de zinco obtido através do método hidrotérmico assistido por micro-ondas neste trabalho não apresentou diferenças significantes entre si, mesmo quando variando a temperatura de 180°C para 150 °C, tempo de síntese, tanto longo alcance como para curto alcance e a utilização de um direcionador (PEG). Isto pode estar relacionado com fato de que todas as amostras deste referido material serem obtidas com o mesmo agente mineralizador, fonte de hidroxila ou base ( $\text{OH}^-$ ) a ureia, pois em outras tentativas utilizando NaOH e  $\text{NH}_4\text{OH}$  foram obtidos óxido de zinco e bohemita, conforme ilustrado nos difratogramas das Figuras 18 e 19, respectivamente. Ainda, este fato de o aluminato de zinco quase que não sofrer influência dos parâmetros, pode também estar correlacionado a sua estabilidade mecânica e térmica (TZING, 1996; PUGNET, 2010).

Chen et al (2008) sintetizaram o  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  através do método hidrotermal convencional a 180°C em um tempo de síntese de 24 horas, afirmam que foi a menor temperatura registrada na literatura. Neste trabalho de tese, através do método hidrotérmico via energia de micro-ondas, foi possível obter aluminato de zinco em uma temperatura de 30°C inferior quando comparado com o referido trabalho, ou seja, 150°C e em um tempo de 15 minutos de processamento, tempo este noventa e seis vezes menor.

## 5.2 - Resultados referentes as amostras de óxido de zinco

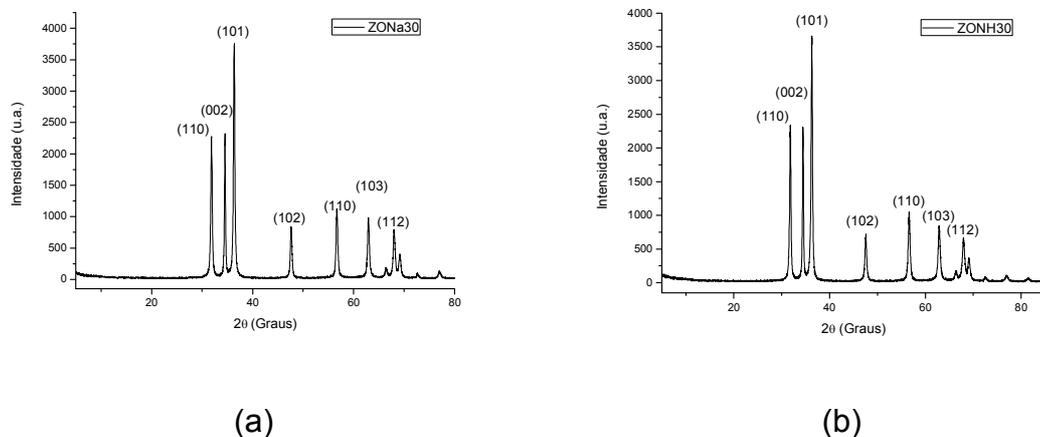
Todas as amostras de óxido de zinco sintetizadas através do método hidrotérmico assistido por micro-ondas foram obtidas em uma temperatura de trabalho fixada em 100°C.

### 5.2.1 – Efeito do agente mineralizador na síntese do óxido de zinco obtido no tempo de trinta minutos através do método HMO sem resfriamento

Os agentes mineralizadores testados para a obtenção do ZnO foram NaOH e NH<sub>4</sub>OH em tempos fixos de trinta minutos sem resfriamento do sistema.

#### 5.2.1.1 – Difração de Raios – X

Na Figura 34 (a) e (b) encontram-se os difratogramas de raios – X (DRX's) das amostras sintetizadas em temperatura de 100°C durante um período de trinta minutos, obtidas com os agentes mineralizadores hidróxido de sódio e hidróxido de amônio, respectivamente.



**Figura 34** – Difratograma de raios – X das amostras (a) agente mineralizador NaOH (ZONa30) e (b) agente mineralizador NH<sub>4</sub>OH (ZONH30), processadas pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas em tempo de 30 minutos.

Conforme a análise dos resultados da Figura 34 (a) e (b) verificou-se a formação da fase hexagonal de óxido de zinco do tipo wurtzita. Os picos de difração estão de acordo com a ficha padrão ICDD – 36-1451, tanto para as amostras obtidas com o NaOH e como para o NH<sub>4</sub>OH, não foram observados picos característicos de impurezas, revelando o elevado grau de pureza das nanoestruturas de ZnO

preparadas através do método HMO, evidenciando que o óxido de zinco pode ser obtido em baixa temperatura e curto tempo através do método HMO. Independente do agente mineralizador foi possível obter a fase desejada para este material, na temperatura de 100°C.

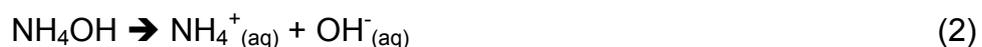
Na Tabela 13 encontram-se os resultados de Tamanho de Cristalito ( $D_{DRX}$ ), Cristalinidade Relativa (CR), e parâmetro de rede **a** e **c** referentes as amostras ZONa30 e ZANH30.

**Tabela 13** – Cristalinidade Relativa (CR), Tamanho de Cristalito ( $D_{DRX}$ ) e Parâmetro de rede (a) referente as amostras de óxido de zinco obtidas através do método hidrotérmico assistido por micro-ondas em uma temperatura de 100°C.

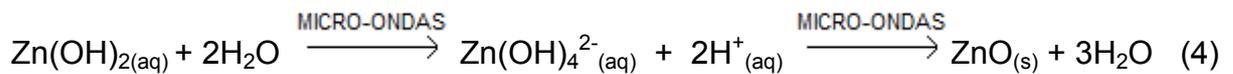
<b>Amostra</b>	<b>ZONa30</b>	<b>ZONH30</b>
<b><math>D_{DRX}</math> (nm)</b>	30,9	26,9
<b>CR(%)</b>	100	97,3
<b>a (Å)</b>	3,24	3,25
<b>c (Å)</b>	5,20	5,21

A amostra alcalinizada com hidróxido de sódio (**ZONa30**) apresentou tamanho de cristalito e cristalinidade ligeiramente superiores a amostra alcalinizada com hidróxido de amônia (**ZONH30**).

De acordo com Huang et al (2008) e Shojaee et al (2010) pode ser postulado o mecanismo de formação para estas nanoestruturas de ZnO. A precipitação da solução é iniciada durante o aumento do pH, como resultado da adição dos dois diferentes agentes mineralizadores, o NaOH e o NH<sub>4</sub>OH.



Os cátions de zinco reagem com ânions hidróxidos, os quais levam à formação de complexos estáveis de  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ , os quais agem com unidades de agentes de crescimento das nanoestruturas de ZnO.

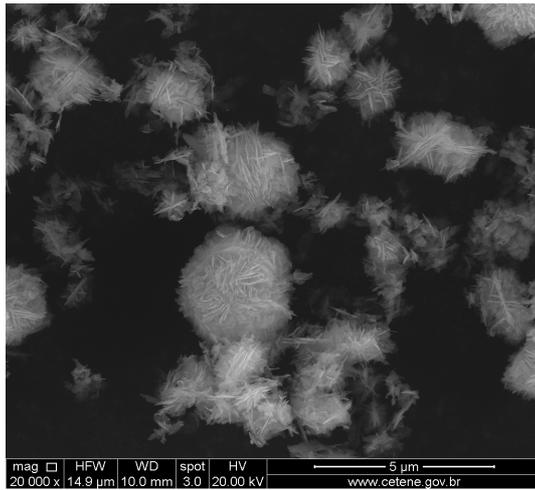


Como a espécie NaOH é uma base forte e o  $\text{NH}_4\text{OH}$  é classificada como uma base fraca (FELTRE, 1974; MAHAN, 1987), no caso do NaOH a solução precursora apresentou pH entre 13-14 e para a solução precursora utilizando  $\text{NH}_4\text{OH}$ , esta apresentou pH = 11. De acordo com Rai et al (2011), o crescimento dos cristais de ZnO é controlado por dois fenômenos denominados de nucleação e crescimento do cristal. Em pH mais elevados, perto de 14, como neste caso da amostra mineralizada com NaOH, a nucleação é lenta e o crescimento do cristal é rápida devido a alta concentração de unidades de crescimento. Possivelmente, por este motivo, a amostra alcalinizada com NaOH apresentou maiores tamanhos de cristalitos e cristalinidades relativa.

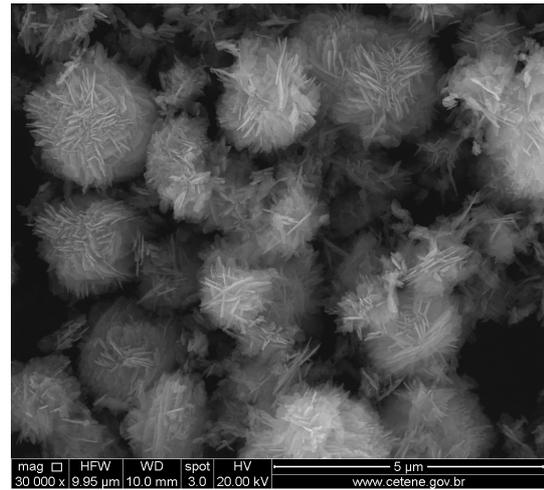
Quanto aos parâmetros **a** e **c** da célula hexagonal estão de acordo com a ficha padrão para o óxido de zinco 36-1451, cujos valores numéricos são respectivamente  $a = 3,248$  e  $c = 5,228$  Å. Logo, a modificação do agente mineralizador não afetou estes parâmetros de rede.

### 5.2.1.2 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV).

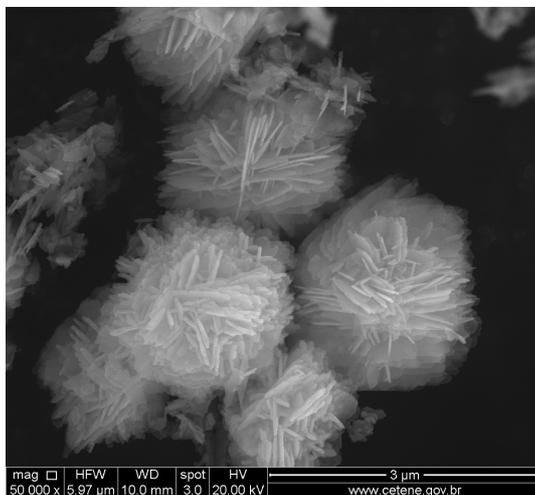
A Figura 35 ilustra a morfologia dos pós das amostras ZONa30 e ZONH30 de óxido de zinco, obtidos através do processamento hidrotérmico assistido por micro-ondas por meio da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As micrografias a seguir apresentam suas respectivas imagens de ZONa30 e ZONH30 com ampliações de 20.000X, 30.000X e 50.000X para cada amostra.



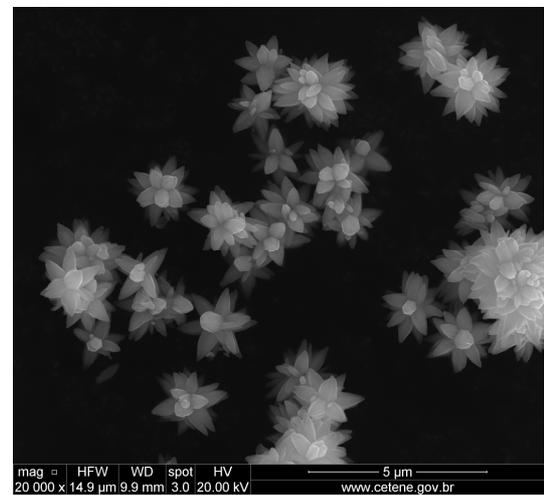
(a)



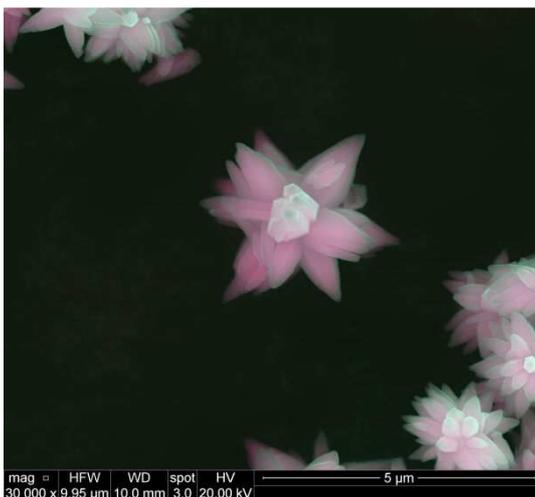
(b)



(c)



(d)



(e)



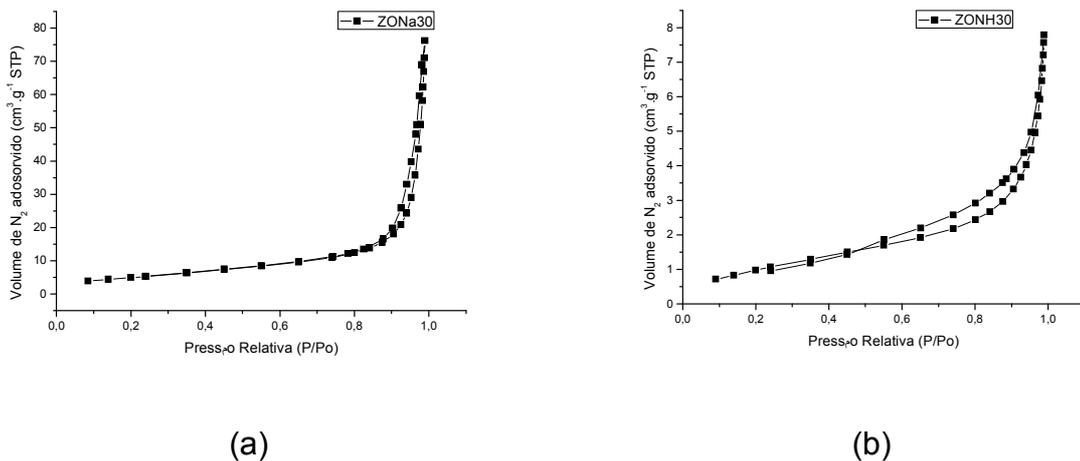
(f)

**Figura 35** – Micrografias obtidas por MEV para as amostras de ZnO sintetizadas através do método HMO a uma temperatura de 100°C por 30 minutos. (a) ZONa30 – 20.000X (b) ZONa30 – 30.000X, (c) ZONa30 – 50.000X, (d) ZONH30 – 20.000X, (e) ZONH30 – 30.000X e (f) ZONH30 – 50.000X.

Através da análise das micrografias pertencentes a Figura 35(a), (b) e (c), observa-se que a amostra ZONa30 alcalinizada com hidróxido de sódio se apresenta sob forma aglomerados, onde a morfologia dessas lamelas aglomeradas, resultam em uma forma quase que esférica, e estas apresentam-se com diâmetro menores que  $5\mu\text{m}$ . Já para amostra ZONH30 alcalinizada com hidróxido de amônia, foi observada uma morfologia totalmente diferente quando comparada com a amostra ZONa30. Aquela apresenta-se na forma de flores menores que  $5\mu\text{m}$  de diâmetro, conforme Figura 35 (d), (e) e (f). Com este resultado evidencia-se que a morfologia do óxido de zinco foi diferenciada em função do agente mineralizador.

### 5.2.1.3 – Análises texturais

A Figura 36 ilustra as isotermas de adsorção e dessorção de  $\text{N}_2$  referente às amostras ZONa30 e ZONH30, ambas obtidas em tempo de 30 minutos através do método HMO, diferenciando-se entre si o agente alcalinizante. Para a amostra ZONa30 foi utilizado hidróxido de sódio e para a amostra ZONH30 foi utilizado o hidróxido de amônio.



**Figura 36** – Isotermas de adsorção e dessorção de  $\text{N}_2$  para as amostras de ZnO sintetizadas através do método hidrotérmico assistido por micro-ondas a uma temperatura de  $100^\circ\text{C}$  por 30 minutos utilizando agente mineralizador NaOH (a) ZONa30 e agente mineralizador  $\text{NH}_4\text{OH}$  (b) ZONH30.

As isotermas de adsorção de  $N_2$  de ambas as amostras apresentam perfil do tipo – IV de acordo com recomendações da IUPAC (SING, 1985); o que confirma a característica mesoporosa de ambas as amostras. O loop de histerese observado em pressões relativamente altas ( $P/P_0 = 0.5-0.9$ ) está associado com o enchimento e esvaziamento dos mesoporos (2-50nm de diâmetro) por condensação capilar. De acordo com a classificação IUPAC, foi observado que o loop de histerese é do tipo H-3, implicando a presença de mesoporos. Este perfil das isotermas está de acordo com o trabalho de Zhan et al (2011), no qual foi obtido ZnO através do método hidrotérmico convencional. Então, o agente mineralizador não influenciou na classificação das isotermas.

As características estruturais dos pós de óxido de zinco sintetizados através do método hidrotérmico assistido por micro-ondas a partir dos dados de BET, estão apresentadas na Tabela 14.

**Tabela 14** – Características texturais das amostras de óxido de zinco obtidos através do método hidrotérmico de micro-ondas a uma temperatura de 100°C por 30 minutos. Área superficial e Volume médio do poro.

<b>Amostra</b>	<b>Área Superficial (<math>m^2.g^{-1}</math>)</b>	<b>Volume médio do poro (<math>cm^3.g^{-1}</math>)</b>
<b>ZONa30</b>	18,06	0,118604
<b>ZONH30</b>	3,877	0,012256

A área superficial da amostra alcalinizada com  $NH_4OH$  apresentou-se aproximadamente 4,66 vezes inferior a área superficial da amostra alcalinizada com NaOH, porém ambas as áreas superficiais apresentaram-se relativamente baixas. Este fato pode estar relacionado principalmente porque os aglomerados resultam em flores e esferas lamelares estão na escala micrométrica, conforme observado nas micrografias da Figura 30. Este resultado de área superficial encontra-se um pouco superior quando comparado ao obtido por Zhang et al (2011), onde foram obtidos microdiscos de ZnO com baixa área superficial ( $1.86663m^2.g^{-1}$ ) através da síntese

hidrotérmica (200°C/20horas). O volume médio do poro da amostra alcalinizada com NaOH foi maior do que a amostra alcalinizada com NH<sub>4</sub>OH.

Na Tabela 15 estão representadas as características estruturais das amostras de aluminato de zinco obtidos por síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas a partir dos dados obtidos pelo método BJH.

**Tabela 15** – Características estruturais dos poros das amostras de aluminato de zinco obtidas através do método hidrotermal de micro-ondas a 100°C por 30 minutos. Média dos tamanhos de poros (BJH).

Amostra	Média do tamanho de poro (adsorção/dessorção) (nm)
<b>ZONa30</b>	22,9633
<b>ZONH30</b>	11,6685

O tamanho médio de poro da amostra ZONa30, esferas lamelares Figura 35 (a), (b) e (c), foi quase que duas vezes maior do que o tamanho médio do poro da amostra alcalinizada com NH<sub>4</sub>OH (nanoflores). Estes valores corroboram com os dados das isotermas de que estas amostras são constituídas de materiais mesoporosos. Além disso, fica evidenciado a influência do agente alcalinizante na área superficial, volume do poro e média do tamanho de poro.

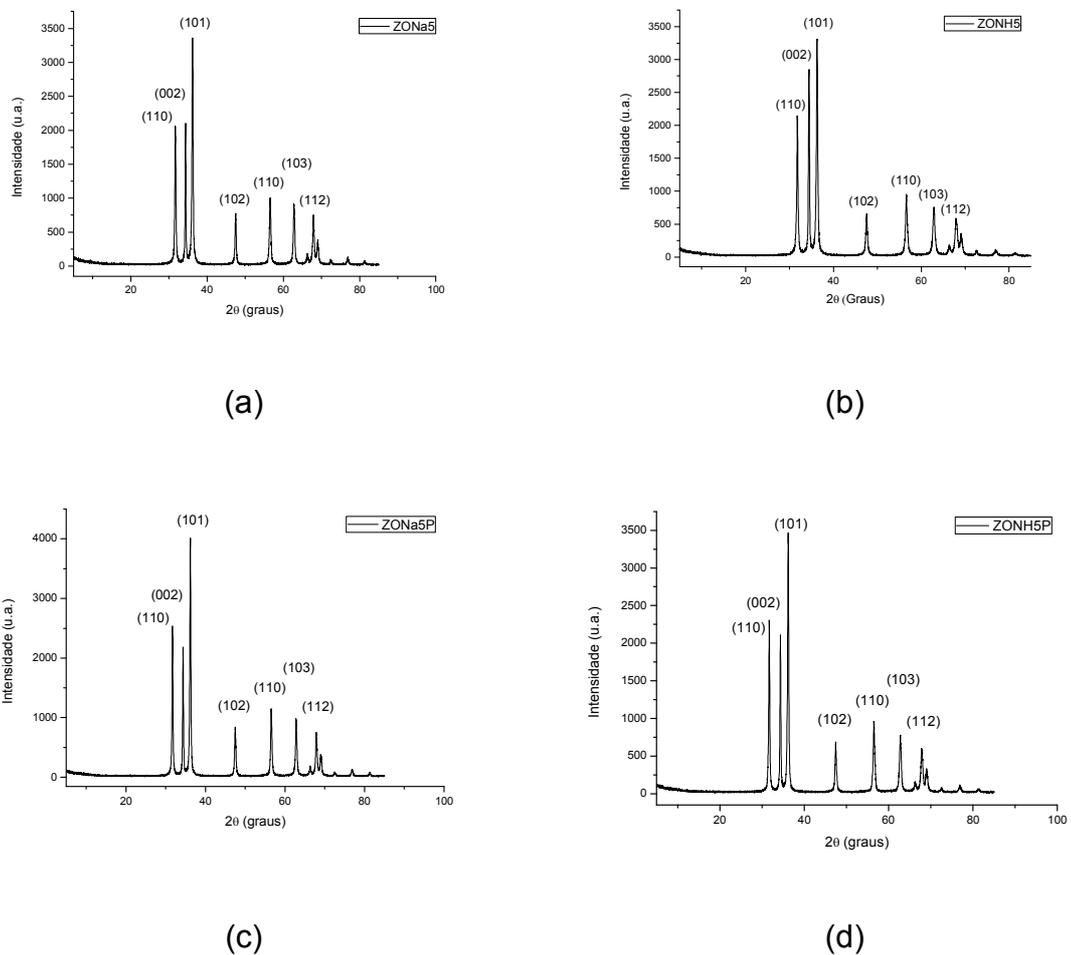
### **5.2.2 – Efeito do polietilenglicol na síntese do óxido de zinco obtido no tempo de cinco minutos através do método HMO sem resfriamento – SÍNTESE SUPER RÁPIDA (SSR)**

Para esta síntese foi utilizado um sistema de resfriamento, objetivando exposição de micro-ondas 100% do tempo de tratamento hidrotérmico, foram sintetizadas mais quatro amostras em tempos fixos de apenas cinco minutos (SÍNTESE SUPER RÁPIDA-SSR). Estas amostras foram denominadas de ZONa5, ZONH5, ZONa5P e ZONH5P, onde foi variado o agente mineralizador e adição do

PEG, os quais foram respectivamente NaOH,  $\text{NH}_4\text{OH}$ , NaOH + PEG e  $\text{NH}_4\text{OH}$  + PEG. O PEG foi adicionado na proporção 1:1 em mols de PEG para mols de  $\text{Zn}^{2+}$ .

### 5.2.2.1 – Difração de Raios – X

Na Figura 37 (a), (b), (c) e (d) encontram-se os difratogramas de raios – X (DRX) das amostras sintetizadas em  $100^\circ\text{C}$  durante um curto período de cinco minutos, das amostras de ZnO obtidas com os agentes mineralizadores hidróxido de sódio, hidróxido de amônia, hidróxido de sódio com PEG e hidróxido de amônia com PEG, respectivamente.



**Figura 37** – Difratograma de raios – X das amostras ZONa5 (a) com agente mineralizador NaOH; ZONH5 (b) agente mineralizador  $\text{NH}_4\text{OH}$ , (c) ZONa5P NaOH + PEG e (d) ZONH5P agente mineralizador  $\text{NH}_4\text{OH}$  + PEG processadas pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas em apenas 5 minutos (Síntese Super Rápida).

Conforme a análise dos resultados da Figura 37 (a), (b), (c) e (d) verificou-se a formação da fase hexagonal de óxido de zinco do tipo wurtizita, grupo espacial P63mc, nos quais os picos de difração estão de acordo com a ficha ICDD – 36-1451. Picos relacionados a impureza não foram observados. Este resultado indica que o tipo de agente alcalinizante ou mesmo quando da utilização de um direcionador (PEG) durante a síntese, não influenciou a pureza dos produtos, mesmo quando sintetizado em tempo de síntese de cinco minutos (SSR), todos os materiais apresentam-se monofásicos.

Na Tabela 16 estão representados a cristalinidade relativa (CR), tamanho médio de cristalito ( $D_{DRX}$ ) e parâmetro de rede (a) das amostras de óxido de zinco.

**Tabela 16** – Cristalinidade relativa (CR) tamanho médio de cristalito ( $D_{DRX}$ ) e parâmetros de rede (a) e (c) das amostras de óxido de zinco obtido através do método hidrotérmico assistido por micro-ondas a uma temperatura de 100°C por cinco minutos (SSR).

<b>Amostra</b>	<b>ZONa5</b>	<b>ZONH5</b>	<b>ZONa5P</b>	<b>ZONH5P</b>
<b><math>D_{DRX}</math> (nm)</b>	29,5	25,8	34,9	29,4
<b>CR(%)</b>	93,18	87,96	100	96,36
<b>a (Å)</b>	3,25	3,25	3,25	3,25
<b>c (Å)</b>	5,21	5,21	5,21	5,21

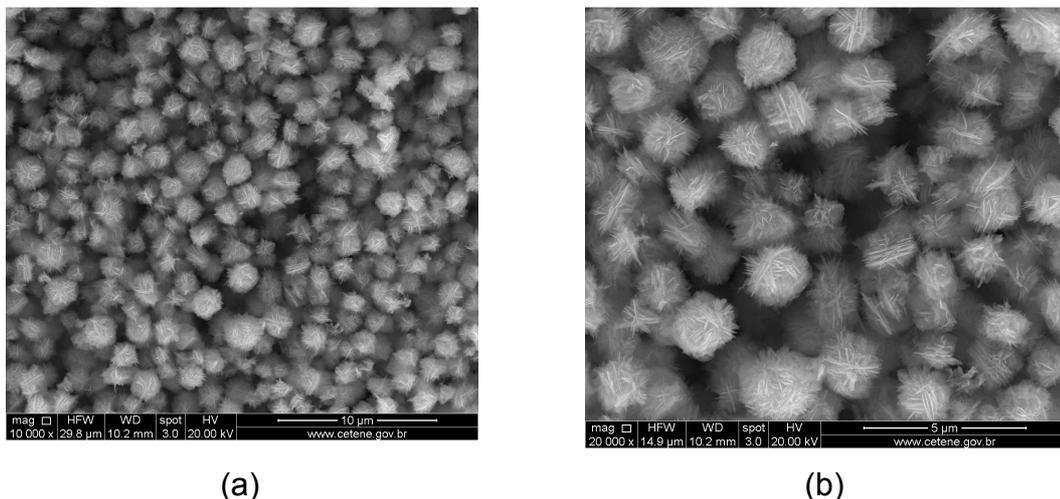
A amostra alcalinizada com NaOH sem PEG (ZONa5) apresentou tamanho de cristalito e cristalinidade relativa maiores, quando comparada a amostra alcalinizada com hidróxido de amônia sem PEG (ZONH5). Sugere-se que a amostra alcalinizada com a base mais forte (NaOH), levando o pH para 14, promove um menor fenômeno de nucleação e maior crescimento do cristal quando em maiores valores de pH=13-14 (RAI, 2011). O mesmo ocorreu para as amostras nas quais foram adicionados PEG. O tamanho de cristalito e cristalinidade relativa da amostra alcalinizada com NaOH + PEG foi superior ao tamanho de cristalito e cristalinidade relativa da amostra alcalinizada com NaOH sem PEG. A amostra ZONH5P apresentou  $D_{DRX}$ , CR maiores que o da amostra ZONH5. Portanto observa-se que o

PEG atua como um agente de crescimento dos cristalitos para todas as amostras de óxido de zinco, também, neste caso, provocando aumento da cristalinidade relativa. Provavelmente, este crescimento é resultante da adição do PEG a mistura coloidal do óxido metálico, neste caso, a solução precursora, irá modificar a cinética de crescimento destes colóides, o que finalmente acarreta em um crescimento anisotrópico dos cristais (LI, 2003).

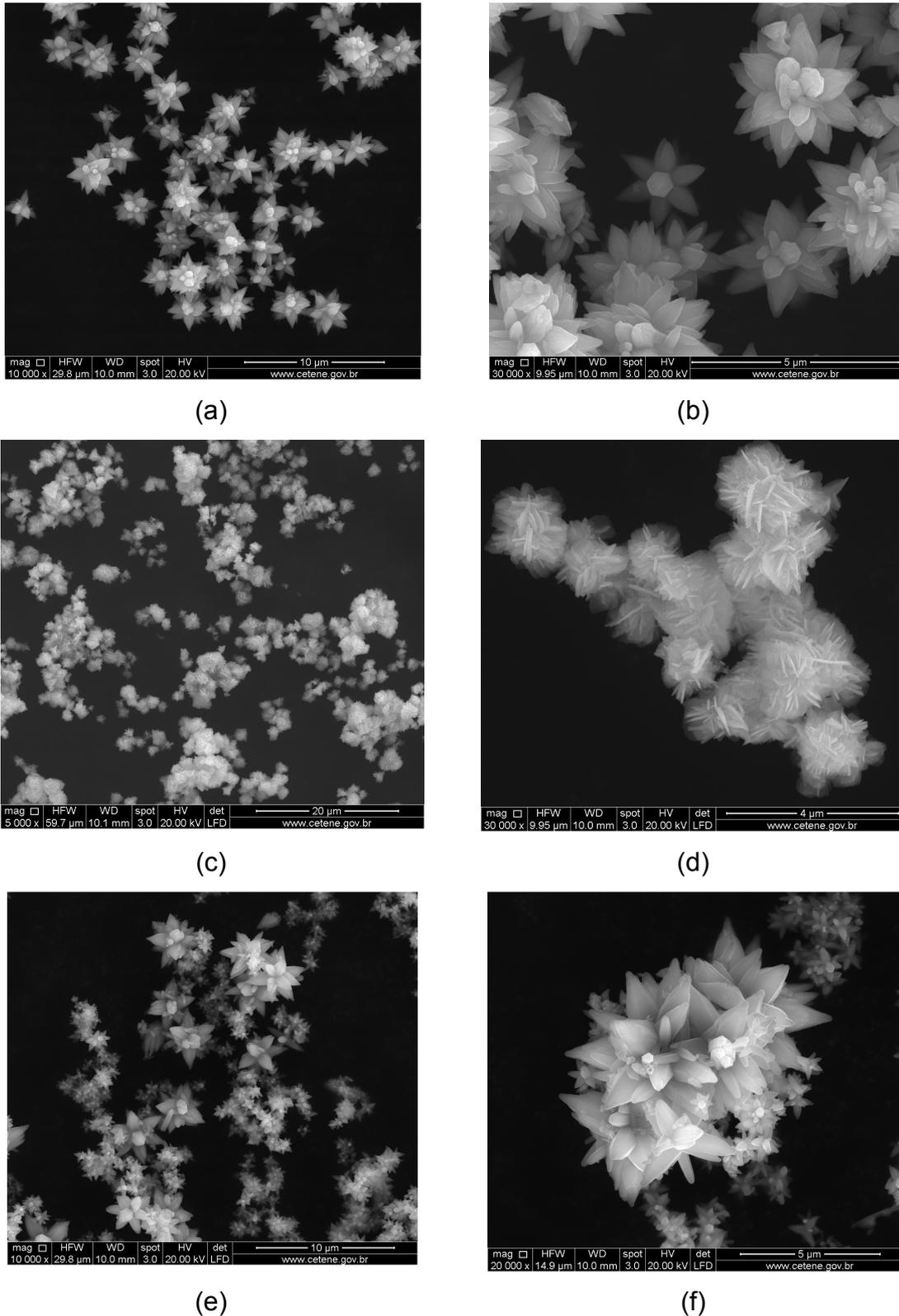
Os parâmetros de rede apresentaram-se idênticos ao da ficha padrão – 36-1451. Não foi observada alteração dos parâmetros de rede em função do agente alcalinizante /ou presença ou não do template (PEG).

#### 5.2.2.2 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As Figuras 38 e 39 ilustram o resultado da morfologia dos pós das amostras ZONa5, ZONH5, ZONa5P e ZONH5P de óxido de zinco, obtidos através do processamento hidrotérmico assistido por micro-ondas por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV).



**Figura 38** – Micrografias obtidas por MEV para as amostras de ZnO sintetizados através do método HMO a uma temperatura de 100°C por 5 minutos – SÍNTESE SUPER RÁPIDA. (a) ZONa5 – 10.000X e (b) ZONa5 – 20.000X.



**Figura 39** – Micrografias obtidas por MEV para as amostras de ZnO sintetizados através do método HMO a uma temperatura de 100°C por 5 minutos – SÍNTESE SUPER RÁPIDA. (a) ZONH5 – 10.000X, (b) ZONH5 – 30.000X, (c) ZONa5P – 5.000X (d), ZONa5P – 30.000X, (e) ZONH5P – 10.000X, (f) ZONH5P – 20.000X.

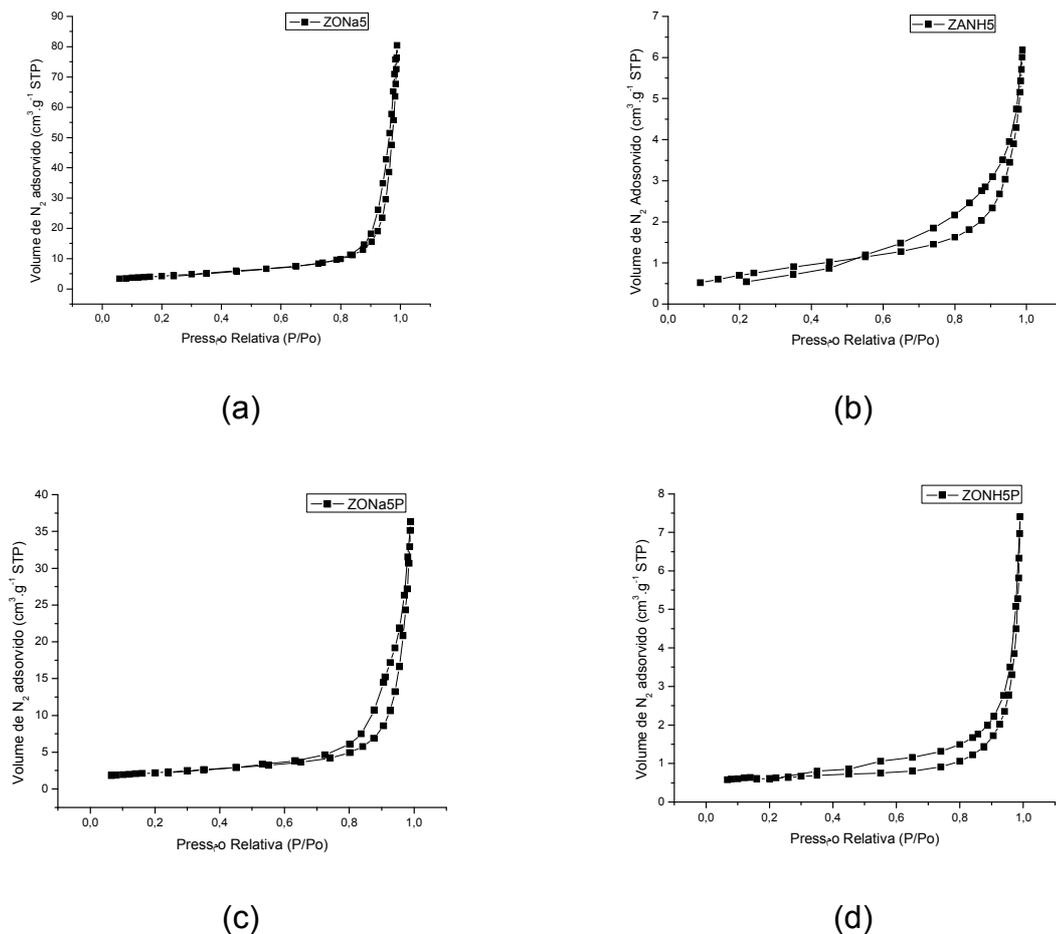
A análise dos resultados das micrografias contidas nas Figuras 38 e 39 revelam que as amostras alcalinizadas com hidróxido de sódio (ZONa5 e ZONa5P) se apresentam na forma de aglomerados lamelares, e estes aglomerados resultam em “clusters” com forma quase que esféricas menores que 5 $\mu$ m. Quanto às amostras alcalinizadas com hidróxido de amônio (ZONH5 e ZONH5P), estas se apresentaram na forma de flores. Foi observado que a morfologia dos pós de óxido de zinco é totalmente influenciada pelo agente mineralizador (agente alcalinizante), e observa-se que quando utilizado o hidróxido de sódio, há a formação de aglomerados lamelares resultando em clusters esféricos e quando utilizando o hidróxido de amônio há a formação das flores.

Quanto a adição de polietilenoglicol, foi observada uma tendência maior de aglomeração, quando comparado com as amostras sem adição do PEG, ou seja, observa-se ainda que os pós sem a adição de PEG apresentam uma distribuição de tamanho de aglomerados relativamente mais homogênea. Na amostra alcalinizada com NH<sub>4</sub>OH com PEG (ZONH5P) observou-se a formação de um aglomerado maior de flores (>5 $\mu$ m), com flores menores adsorvidas nas superfícies destes aglomerados (Figura 39 letra f). Possivelmente o PEG faz com que os primeiros núcleos de ZnO formados através de uma interação do tipo Coulomb entre Zn<sup>2+</sup> e átomos de oxigênio pertencentes a cadeia C-O-C do PEG tenha uma taxa de crescimento mais rápida que a formação dos demais, então alguns núcleos de ZnO posteriormente formados se agregaram na superfície destes aglomerados maiores, ou seja, estes novos núcleos de ZnO podem estar sendo preferencialmente formados nestes sítios coalescentes (LI, 2003; ZENG, 2009).

De acordo com Zeng et al (2009), os quais sintetizaram flores de ZnO através do método hidrotérmico convencional com adição de PEG, eles demonstraram que o PEG tem um papel fundamental na formação das flores. Através do método hidrotérmico assistido por micro-ondas, foi possível obter as flores de óxido de zinco sem adição de solventes orgânicos ou direcionadores em apenas cinco minutos de síntese, conforme ilustrado na figura 39 (a) 39 (b) e 39 (f).

### 5.2.2.3 – Análises texturais

A Figura 40 ilustra as isotermas de adsorção e dessorção de  $N_2$  referente às amostras ZONa5, ZONH5, ZONa5P e ZONH5P obtidos pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas em um tempo de cinco minutos (Síntese Super Rápida).



**Figura 40** – Isotermas de adsorção e dessorção de  $N_2$  para as amostras de ZnO sintetizadas através do método HMO a uma temperatura de 100°C em um tempo de cinco minutos (Síntese Super Rápida). (a) ZONa5, (b) ZONH5, (c) ZONa5P e (d) ZONH5P.

Tanto os “clusters” esféricos de aglomerados lamelares como as flores apresentaram isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio do tipo IV de acordo com a classificação IUPAC (SING, 1985); as quais confirmam que estes materiais possuem natureza caracterizada pela formação de mesoporos (diâmetro médio do poro variando entre 2-50nm). O loop de histerese, apresentado por estas isotermas é do tipo H-3, que revela a presença de mesoporos em geral associados a

agregados não rígidos de partículas. Este tipo de histerese sugere a presença de mesoporos com as seguintes possíveis morfologias: cunha, cone e/ou placas paralelas (FIGUEIREDO, 1987). Logo, a adição do polietilenoglicol (PEG) não influenciou na classificação das isotermas de adsorção/dessorção para este material.

Zhang et al (2011) sintetizaram ZnO através do método hidrotérmico convencional (200°C/12h) onde este apresentou isotermas do tipo IV. Xu et al (2007) também identificaram isotermas do tipo IV para o óxido de zinco obtido pelo método hidrotérmico convencional utilizando como template copolímero pluronic P-123 e em seguida o pó foi calcinado a 400°C/7h.

As características estruturais dos pós de óxido de zinco sintetizados através do método hidrotérmico assistido por micro-ondas a partir dos dados de BET, estão apresentadas na Tabela 17.

**Tabela 17** – Características texturais das amostras de óxido de zinco obtidos através da síntese super rápida do método hidrotérmico assistido por micro-ondas a uma temperatura de 100°C: Área superficial e Volume médio do poro.

<b>Amostra</b>	<b>Área Superficial (m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Volume médio do poro (cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>)</b>
<b>ZONa5</b>	14,88	0,1242
<b>ZONH5</b>	2,75	0,0097
<b>ZONa5P</b>	7,64	0,0558
<b>ZONH5P</b>	2,03	0,0110

As amostras alcalinizadas com hidróxido de sódio (ZONa5 e ZONa5P) apresentaram áreas superficiais e volume médio dos poros superiores as amostras alcalinizadas com hidróxido de amônio (ZONH5 e ZONH5P). Dentre as duas amostras alcalinizadas com NaOH, a amostra sem PEG apresentou valores quase que duplicados para área superficial e duplicado para volume médio do poro. Neste caso, ficou evidenciado o efeito do PEG na área superficial e volume médio do poro, ou seja, com a aplicação do PEG na solução precursora reacional, foi provocado uma diminuição tanto na área superficial como no volume médio do poro. No caso das amostras alcalinizadas com  $\text{NH}_4\text{OH}$  (ZONH5 e ZONH5P), praticamente não ocorreu variação do tamanho de poro, quando adicionado o PEG na solução precursora. Porém, ocorreu também uma pequena diminuição da área superficial.

O direcionador (PEG) fez com que o tamanho de cristalito aumentasse (Tabela 16) e a área superficial diminuísse. A área superficial da amostra ZONH5P foi ligeiramente maior do que a dos microdiscos de óxido de zinco ( $1.8663 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ) obtidos através do método hidrotérmico convencional com utilização do ácido cítrico por Zhang et al (2011).

Shaporev et al (2007) sintetizaram ZnO através do método HMO com tempo de 15 minutos aplicando temperaturas variando entre  $75\text{-}170^\circ\text{C}$ , onde as áreas superficiais foram quase todas abaixo de  $13 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  e apenas a amostra sintetizada  $75^\circ\text{C}$  apresentou área de  $18 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ . O ZnO sintetizado a  $105^\circ\text{C}$  apresentou área superficial igual a  $5 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ , onde esta foi menor que as amostras alcalinizadas com NaOH (ZONa5 e ZONa5P) e maiores que as amostras alcalinizadas com  $\text{NH}_4\text{OH}$  (ZONH5 e ZONH5P) deste trabalho de tese.

Na Tabela 18 estão representadas as características estruturais das amostras de aluminato de zinco obtidos por síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas a partir dos dados obtidos pelo método BJH.

**Tabela 18** – Características estruturais dos poros das amostras de óxido de zinco obtidas através do método hidrotermal de micro-ondas a uma temperatura de 100°C em cinco minutos - SSR. Média dos tamanhos de poros (BJH).

<b>Amostra</b>	<b>Média do tamanho de poro (adsorção/dessorção) (nm)</b>
<b>ZONa5</b>	16,6858
<b>ZONH5</b>	13,3130
<b>ZONa5P</b>	15,0011
<b>ZONH5P</b>	16,3302

A amostra alcalinizada com NaOH (ZONa5) apresentou uma média do tamanho de poro ligeiramente maior quando comparada a amostra ZONa5P. Entre as amostras alcalinizadas com NH<sub>4</sub>OH, a que foi acrescentado o PEG comportou-se justamente ao contrário das amostras alcalinizadas com NaOH, ou seja, a amostra ZONH5P apresentou maior tamanho médio de poro (16,33nm) quando comparada com a amostra sem PEG (ZONH5). Estes materiais apresentam poros maiores que 2nm, logo, de acordo com Flory (1953) estes óxidos de zinco são classificados como materiais mesoporos, o que confirma com o perfil apresentado pelas isotermas de adsorção / dessorção (Figura 40). Estes resultados de óxidos de zinco mesoporoso está de acordo com Zhang et al (2011) e Xu et al (2007), ambos obtidos através do método hidrotérmico convencional.

Então, através do método HMO foi possível obter ZnO monofásico com controle da morfologia e características texturais em tempo curto de 5 minutos, variando apenas os precursores da reação.

### 5.3 - Testes catalíticos

#### 5.3.1 - Testes catalíticos para as amostras de $ZnAl_2O_4$ .

As amostras submetidas a testes catalíticos em escala de bancada foram ZATb15, ZATb0.5, ZATb15P e ZATb0.5P, pois estas foram obtidas em temperaturas mais baixas (150°C) que as outras amostras sintetizadas neste trabalho de tese e em menor tempo de tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas (15 ou 30 minutos).

Os resultados dos testes catalíticos de bancada para as amostras de aluminato de zinco selecionadas estão representados na Tabela 19.

**Tabela 19** – Resultados dos testes catalíticos de bancada dos pós de aluminato de zinco obtidos em temperatura de 150°C referentes às amostras ZATb15, ZATb0.5, ZATb15P e ZATb0.5P juntos com os parâmetros texturais área superficial e tamanho do poro.

Amostra	Conversão (%)	S ( $m^2.g^{-1}$ )	Média do Tamanho do poro (nm)
Branco	28,90	-	-
ZATb15	52,22	266,57	3,1858
ZATb0.5	45,44	241,81	3,0023
ZATb15P	42,80	254,11	3,3979
ZATb0.5P	55,79	249,79	3,3618

Na Tabela 19 estão os resultados obtidos na transesterificação do óleo de soja com metanol utilizando amostras de  $ZnAl_2O_4$  aplicados como catalisador heterogêneo nas seguintes condições: as reações foram conduzidas a 180°C, com razão molar de óleo:álcool de 1:20 e 2% de catalisador em relação a massa do óleo, tempo de reação de 3 horas e rotação de 1000 rpm.

Os resultados apontam que estes catalisadores apresentaram teor de éster superior ao experimento executado na ausência de catalisador, pois o branco apresentou uma conversão de 28,90%, o que possibilita inferir que os materiais em

estudo possuem atividade catalítica para obtenção do biodiesel (teor de éster metílico).

As amostras ZATb15 e ZATb0.5P apresentaram maiores rendimentos quando comparadas com as amostras ZATb15P e ZATb0.5. Foi observado que a amostra que apresentou maior área superficial não apresentou maior percentual de conversão. A amostra ZATb15P ( $S = 254,11 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ), conversão 42,80%, apresentou área superficial maior que a amostra ZATb0.5P ( $S = 249,79 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ), onde esta apresentou uma superior conversão de 55,79%. Ou seja, sugere-se que o valor da área superficial não é proporcional ao percentual de conversão para este caso.

Di Serio *et al* (2006), estudando a hidrotalcita calcinada (CHT) e óxido de magnésio (MgO) na transesterificação de óleo de soja, observaram que a CHT apresentou semelhante concentração de sítios básicos e menor área superficial, quando comparada com MgO. Mesmo com a hidrotalcita calcinada (CHT) apresentando menor área superficial, esta apresentou um rendimento de éster metílico maior. O autor atribuiu a estrutura física da hidrotalcita calcinada, pois esta possui maiores poros do que o MgO. A presença de poros maiores favorece a reação, tornando os sítios ativos mais acessíveis para as moléculas dos triglicerídeos volumosos. Para o caso do  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , os percentuais de conversão são proporcionais ao tamanho médio dos poros deste material. A amostra ZATb0.5 apresenta 3,0025nm de tamanho médio de poro e percentual de conversão de 45,44%, na sequência a amostra ZATb15 que possui 3,1858nm de tamanho de poro e 52,22% de conversão; a amostra ZATb0.5P que apresentou 3,3618nm de tamanho médio de poro apresentou a maior conversão para este material (55,79%). A exceção é a amostra ZATb15P, pois esta possui 3,3979nm de tamanho médio de poro e um menor percentual de conversão (42,80%). Sugere-se que, como este material apresentou uma fase espúria ao aluminato de zinco (Figura 30e), seja esta fase não desejada responsável por este resultado, acarretando em um menor percentual de conversão.

Dantas *et al* (2011) sintetizaram o catalisador  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  através do método da combustão com área superficial de  $14,9 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  e tamanho médio de poro de 3,844nm, este material foi submetido frente a transesterificação metílica do óleo de soja, nas seguintes condições:  $T = 200^\circ\text{C}$ , com razão molar de óleo:álcool de 1:25,

2% de catalisador em relação a massa do óleo e tempo de reação de três horas. A conversão foi de 56,1%, mesmo apresentando uma área superficial muito inferior ao material obtido neste trabalho de tese, corroborando com a sugestão de que o tamanho de poro para este material é um fator importante na catálise da transesterificação metílica do óleo de soja. Este tamanho médio de poro se apresenta superior ao obtido neste trabalho de tese, mesmo em condições um pouco mais drásticas,  $T=200^{\circ}\text{C}/25$  mols de metanol contra  $T = 180^{\circ}\text{C}/20$  mols de metanol. A área superficial do  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  deste trabalho de tese é cerca de 17 vezes superior ao obtido através do método da combustão sintetizado pelo referido autor.

Pugnet et al (2010) sintetizaram o catalisador aluminato de zinco a partir da pseudo-boehmita, óxido de zinco e ácido nítrico, onde a mistura foi seca a  $120^{\circ}\text{C}$  e calcinada a  $700^{\circ}\text{C}$ . Os catalisadores extrusados foram transformados em pó com área superficial de  $190 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ . As condições otimizadas experimentalmente foram: Temperatura de  $200^{\circ}\text{C}$  com 4% do catalisador em relação a massa do óleo de colza, relação metanol: óleo de 27/1 e uma rotação de 800 rpm. Em quatro horas de reação, o percentual de conversão foi de 55%. O resultado deste trabalho de tese, além da vantagem da obtenção do referido material através do método hidrotérmico assistido por micro-ondas, este catalisador apresentou um percentual de conversão semelhante (55,79%) utilizando apenas metade da quantidade de catalisador (2%), menor relação metanol: óleo de 1:20 e uma hora a menos no tempo de reação. No entanto, o  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  sintetizado em uma temperatura de  $150^{\circ}\text{C}$  e tempo breve de 15 minutos apresentou atividade catalítica moderada frente a transesterificação do óleo de soja com metanol. E ainda, como a morfologia das amostras de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  não sofreram influência da temperatura de síntese, tempo de síntese e agente direcionador PEG400 (Figuras 28 e 32), é possível concluir que a catálise foi predominantemente influenciada pelo parâmetro textural tamanho médio de poro.

### 5.3.2 - Testes catalíticos para as amostras de ZnO.

As amostras de ZnO selecionadas e submetidas a testes catalíticos em escala de bancada foram ZONa5, ZONH5, ZONa5P e ZONH5P pois estas foram obtidas em tempos de síntese de apenas 5 minutos (SSR).

Na Tabela 20 estão os resultados obtidos na transesterificação do óleo de soja com metanol utilizando amostras de ZnO aplicadas como catalisador heterogêneo nas seguintes condições: as reações foram conduzidas a 180°C, com razão molar de óleo:álcool de 1:20 e 2% de catalisador em relação a massa do óleo, tempo de reação de 3 horas e rotação de 1000 rpm.

**Tabela 20** – Resultados dos testes catalíticos de bancada dos pós de óxido de zinco obtidos em temperatura de 100°C em tempos de síntese de cinco minutos (SSR) referentes às amostras ZONa5, ZONH5, ZONa5P e ZONH5P juntos com os parâmetros texturais: área superficial e tamanho do poro.

Amostra	Conversão (%)	S (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Média do Tamanho do poro (nm)
<b>Branco</b>	28,90	-	-
ZONa5	69,75	14,88	16,68
ZONH5	51,75	2,75	13,31
ZONa5P	77,82	7,64	15,00
ZONH5P	52,25	2,03	16,33

Estes resultados apontam que estes catalisadores apresentaram teor de éster superior ao experimento executado na ausência de catalisador, pois o branco apresentou uma conversão de 28,90%, o que possibilita inferir que os materiais em estudo possuem atividade catalítica para obtenção do biodiesel (teor de éster metílico).

As amostras alcalinizadas com NaOH (ZONa5 e ZONa5P) apresentaram conversões de 69,75 e 77,82%, respectivamente. Estes materiais apresentaram morfologia de aglomerados lamelares, onde estes aglomerados resultam em “clusters” de forma quase que esféricas (Figuras 38 e 39). Estas conversões foram

maiores que as conversões das amostras alcalinizadas com  $\text{NH}_4\text{OH}$  (ZONH5 e ZONH5P), onde estas amostras se apresentaram sob a forma de flores (Figura 39). Ou seja, os aglomerados lamelares quase esféricos apresentaram conversões superiores as das nanoflores. As lamelas esféricas apresentam maiores áreas superficiais e tamanho de poros quando colocadas em paralelo com as nanoflores, entretanto, comparando ambas as amostras alcalinizadas com  $\text{NaOH}$ , a amostra ZONa5P apresenta menor área superficial ( $S=7,64 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ) e tamanho de poro inferior (15,00 nm) e proporcionou maior conversão catalítica (77,82%) que a amostra ZONa5 (69,75%).

Possivelmente, a maior conversão se deve a amostra sintetizada assistida com PEG400, pois esta se encontra mais agregada formando espaços vazios interpartículas (Figuras 38 e 39) e possibilitando a entrada das moléculas volumosas de triglicerídeos e viabilizando maior contato com os sítios ativos. Para corroborar com esta possibilidade, observa-se que entre as amostras alcalinizadas com  $\text{NH}_4\text{OH}$ , a assistida por PEG (ZONH5P) apresentou uma conversão um pouco superior. No caso do óxido de zinco como catalisador para biodiesel, ficou evidenciado que a catálise foi influenciada predominantemente pela morfologia do  $\text{ZnO}$ , pois as nanoflores foram menos ativas que os aglomerados lamelares quase esféricos. Isto mostra que o mesmo material pode apresentar conversões diferentes e que os precursores da síntese influenciam na morfologia e arquitetura do pó correspondendo a um controle (melhoria) da conversão catalítica.

Antunes *et al* (2008) avaliaram o óxido de zinco com área superficial de  $26 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ , obtido através da calcinação do carbonato de sódio ( $350^\circ\text{C}/4\text{h}$ ), frente a transesterificação metílica do óleo de soja nas seguintes condições: razão molar metanol/óleo de 55, tempo de reação de 7 horas, 5% em massa do catalisador em relação a massa de óleo e temperaturas de  $100^\circ\text{C}$  e  $130^\circ\text{C}$ . O  $\text{ZnO}$  apresentou conversões de 30% para  $T=130^\circ\text{C}$  e 10% para  $T = 100^\circ\text{C}$ . Na ausência de catalisador não foi observada a reação. Este trabalho além de metodologia mais delongada, o resultado mostra uma conversão inferior ao apresentado neste trabalho de tese, mesmo o  $\text{ZnO}$  apresentando uma maior área superficial, maior razão molar metanol/óleo e tempo de reação superior quando comparada com os catalisadores obtidos via HMO. O citado autor não relatou o tamanho de poro.

Yan *et al* (2009) sintetizaram ZnO através do método de co-precipitação seguida de calcinação (450°C/8h) com área superficial de 16,3m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> nas seguintes condições: uma proporção de 1,5 mol de óleo de soja: 70 mols de metanol, 2,4% de catalisador em relação a massa do óleo e temperatura de 200°C e tempo de 200 minutos. Este material apresentou uma conversão de 80%, resultado próximo ao da amostra ZONa5P, porém com desvantagem de ter utilizado uma quantidade muito elevada de metanol o que certamente influenciou no deslocamento da reação no sentido da formação do éster metílico. E ainda, foi aplicada uma maior temperatura de reação catalítica. No entanto, as amostras de ZnO se apresentaram como sendo uma alternativa para catálise frente a transesterificação do óleo de soja (Biodiesel), pois foram sintetizados em apenas cinco minutos, com morfologia diferenciada e apresentando uma considerável atividade catalítica.

## 6. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos, pode-se concluir que:

- A fase correspondente ao aluminato de zinco foi formada, utilizando a síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas, apenas com a utilização da ureia como agente mineralizador. Com os agentes NaOH e NH<sub>4</sub>OH foram formados, respectivamente, ZnO e  $\gamma$ -AlO(OH).
- O tempo de tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas não influenciou nas características estruturais, texturais e morfológica do ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, tanto para síntese de curto alcance (0,5 horas) como síntese de longo alcance (12 horas).
- As amostras de ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sintetizadas em 180°C e 150°C em tempo de 0,5 hora, não apresentaram diferenças em suas características estruturais e texturais.
- O polietilenoglicol (PEG) não afetou as características estruturais e texturais das amostras de ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.
- O processo hidrotérmico assistido por micro-ondas foi eficiente na síntese do ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> em condições brandas de síntese, ou seja, na menor temperatura reportada na literatura (150°C) em curto tempo de síntese de 15 minutos, apresentando alta área de superfície específica (266m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>).
- O método HMO foi eficaz na síntese do ZnO a uma temperatura de 100°C, em apenas 5 minutos com a possibilidade de controle da morfologia do referido pó.
- Com a utilização do agente mineralizador NaOH o material se apresentou na forma de aglomerados lamelares resultando em estruturas com morfologia quase esféricas.
- Com a aplicação do agente mineralizador NH<sub>4</sub>OH foi obtida estruturas com morfologia que se assemelham a flores (nanoflores).

- As amostras de ZnO alcalinizadas com o agente NaOH apresentaram áreas de superfície específicas superiores que as amostras alcalinizadas com  $\text{NH}_4\text{OH}$ .
- Aluminato de zinco apresentou uma atividade catalítica moderada frente transesterificação do óleo de soja comercial, apesar de uma alta área superficial, esta atividade foi diretamente proporcional ao tamanho de poro do material  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ .
- A transesterificação metílica do óleo de soja comercial foi influenciada pela morfologia do material ZnO.
- Os aglomerados lamelares de ZnO apresentaram uma atividade catalítica superior as nanoflores.

## 7. SUGESTÕES PARA PESQUISAS

1. Utilizar outros mineralizadores visando à obtenção do aluminato de zinco com morfologia diferente da obtida neste trabalho de tese;
2. Aumentar a concentração de PEG 400 na solução precursora;
3. Avaliar a obtenção de aluminato de zinco utilizando PEG com outras massas molares;
4. Sintetizar o óxido de zinco utilizando outros mineralizadores;
5. Avaliar os materiais obtidos neste trabalho frente a outras reações, como por exemplo, na hidrólise heterogênea da celulose;
6. Estudar variações das condições reacionais frente à obtenção do biodiesel;
7. Avaliar os materiais catalisadores através da rota etanólica.

## 8. REFERÊNCIAS

ALBRECHT, L. P.; BRACCINI, A. L.; ÁVILA, M. R.; SUZUKI, L. S.; SCAPIM, C. A.; BARBOSA, M. C. Teores de óleo, proteínas e produtividade de soja em função da antecipação da semeadura na região oeste do Paraná. **Bragantia**, Campinas, vol.67, n.4, p.865-873, 2008.

ALLINGER, N. L.; CAVA, M. P.; JONGH, D. C.; JOHNSON, C. R.; LEBEL, N. A.; STEVENS, C. L.; *Química Orgânica*. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan S. A., 1978. 961p.

ALVAREZ-PÉREZ, M. A.; BELLO, J. S.; HIPOLITO, M. G.; FRANCO, J. L. S.; HERNÁNDEZ, J. F.; ISLAS, J. A. J.; FREGOSO, O. A. InVitro Studies of Osteoblasts Response Onto Zinc Aluminate Ceramic Films. **Materials Research**, vol.12, nº4, p. 509 – 515, 2009.

AGUILAR-RIOS, G.; VALENZUELA, M.; SALAS, P.; ARMENDÁRIZ, H.; BOSCH, P.; DEL TORO, G.; SILVA, R.; BERTÍN, V.; CASTILHO, S. RAMÍREZ-SOLIZ, A. SCHIFTER, I. Hydrogen interactions and catalytic properties of platinum-tin supported on zinc aluminate. **Applied Catalysis A: General**, vol. 127, p. 65 – 75, 1995.

ANTUNES, W. M.; VELOSO, C. O.; HENRIQUES, C. A. Transesterification of soybean oil with methanol catalyzed by basic solids. **Catalysis Today**, vol. 133-135, p. 548-554, 2008.

BAILEY, F. E.; KOLESKE, J. V. **Poly(Ethylene Oxide)**, New York: Academic Press, 1976, 173p.

BARRETT, E. P.; JOIYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The determination of pore volume and área distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms, **Journal of American Chemistry society**, vol. 73, p. 373, 1953.

BATES, C. H.; WHITE, W. B.; ROY, R. New High-Pressure Polymorph of zinc oxide. **Science**, vol.21, p.993, 1962.

BORNAY, L.; CASANAVE, D.; DELFORT, B.; HILLION, G.; CHODORGE, J. A. New heterogeneous process for biodiesel production: A way to improve the quality and the value of the crude glycerin produced by biodiesel plants. **Catalysis Today**. vol. 106, p.190-192, 2005.

BRAGG, W. H. The Structure of the Spinel Group of Crystals. **Philosophical Magazine Series 6**. vol. 30, n°176, 1915.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers, **Journal of the American Chemical Society**, vol 60, p. 309, 1938.

CANAKCI, M.; GERPEN, J. V. Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids. **Transactions of the American Society of Agricultural Engineers**. vol.44. n°6, p. 1429–1436, 2001.

CANAKCI, M.; VAN GERPEN, J. A pilot plant to produce biodiesel from high free fatty acid feedstocks. **Transactions of the American Society of Agricultural Engineers**. vol.42, n°5, p. 1203–1210, 1999.

CAO, S.; ZHU, Y.; HUANG, Y. ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles: Microwave-hydrothermal ionic liquid synthesis and photocatalytic property over phenol. **Journal of Hazardous Materials**. vol.171, p. 431-435, 2009.

CAO, M.; WANG, Y.; GUO, C.; QI, Y.; HU, C.; WANG, E. A simple route towards CuO nanowires and nanorods. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**. Vol. 4. No7, p. 824-829, 2004.

CHARINPANITKUL, T.; POOMMARIN, P.; WONGKAEW, A. KIM, K. S. Dependence of zinc aluminate microscopic structure on its synthesis. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, vol. 15, p. 163-166, 2009.

CAVALCANTE, L. S.; SCZANCOSKI, J. C.; TRANQUILIN, R. L.; VARELA, J. A.; LONGO, E.; ORLANDI, M. O. Growth mechanism of octahedron-like BaMoO<sub>4</sub> microcrystals processed in microwave-hydrothermal: Experimental observations and computational modeling. **Particuology**. vol.7, p. 353-362, 2009.

CHANDRASEKARAN, S.; RAMANATHAN, S.; BASAK, T. Microwave material processing – a review. Fluid Mechanics and Transport Phenomena. **American Institute of Chemical Engineers**. Accepted preprint, 2011.

CHEN, Z.; SHI, E.; LI, W.; ZHENG, Y.; WU, N. ZHONG, W. Particle size Comparison of hydrothermally Synthesized Cobalt and Zinc aluminate Spinel. **Journal of American Ceramic Society**, vol. 85, n°123, p. 2949 – 2955, 2002a.

CHEN, Z.; SHI, E.; ZHENG, Y.; LI, W.; WU, N. ZHONG, W. Synthesis of mono-dispersed ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> powders under hydrothermal conditions. **Materials Letters**, vol.56, p. 601-605, 2002.

CHOI, J. H.; TABATA, H.; KAWAI, T. Initial preferred growth in zinc oxide thin films on Si and amorphous substrates by a pulsed laser deposition. **Journal of Crystal Growth**, vol. 226, p. 493–500, 2001.

CLARK, D. E.; FOLZ, D. C.; WEST, J. K. Processing materials with microwave energy. **Materials Science and Engineering A**. vol. 287, nº2, p.153-158, 2000.

COSTA, A. C. F. M.; VIEIRA, D. A.; LULA, R. P. T.; ANDRADE, H. M. C.; SOUSA, E. C.; GAMA, L. SANTOS, P. T. A. Preparação do Suporte  $ZnAl_2O_4$  via Reação de Combustão e sua Caracterização. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, vol. 01, p. 37 – 45, 2006.

DABDOUB, M.; BRONZEL, J. L. Biodiesel: Visão Crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. **Química Nova**. vol.32, nº3, p.776-792, 2009.

DANTAS, B. B.; CUNHA, R. B. L.; COSTA, A. C. F. M.; LEAL, E. 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. Porto de Galinhas, PE Brasil, 2011.

DI SERIO, M.; LEDDA, M.; COZZOLINO, M. MINUTILLO, G.; TESSER, R.; SANTACESARIA, E. Transesterification of Soybean oil to Biodiesel by Using Heterogeneous Basic Catalysts. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. vol.45, p. 3009-3014, 2006.

DORADO, M. P.; BALLESTEROS, E.; ARNAL, J. M.; GÓMEZ, J.; LÓPEZ, F. J. Exhaust emissions from a Diesel engine fueled with transesterified waste olive oil. **Fuel**. vol. 82, p.1311–1315, 2003.

EL-NABARAWY, T.; ATTIA, A. A.; ALAYA, M. N. Effect of thermal treatment on the structural, textural and catalytic properties of the ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system. **Materials Letter**. vol. 24, nº5, p. 319 – 325, 1995.

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA SOJA. **Soja em Números**. Disponível em:

<[http://www.cnpso.embrapa.br/index.php?cod\\_pai=2&op\\_page=294](http://www.cnpso.embrapa.br/index.php?cod_pai=2&op_page=294)> Acessado em 29 de setembro de 2011.

ENDALEW, A. K.; KIROS, Y.; ZANZI, R. Inorganic heterogeneous catalysts for biodiesel production from vegetable oils. **Biomass and Bioenergy**. vol.35, p.3787-3809, 2011.

FARHADI, S.; PANAHANDEHJOO, S. Spinel-type aluminate (ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) 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**, vol. 382, p.293-302, 2010.

FELTRE, R.; YOSHINAGA, S. Química Geral: teoria e exercícios, vol 1, São Paulo, Ed. Moderna, 1974, 533p.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. Catálise Heterogênea, Ed. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1987.

FLORY, P. J. Principles of Polymer Chemistry – Cornell University Press: Ithaca, N.Y., IX; 1953.

FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H. Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils. **Journal of Bioscience and Bioengineering**. vol.92, n<sup>o</sup>5, p.405-416, 2001.

GAO, G.; GAO, W.; X GUO;. WANG, H; WU, H; ZHANG, C.; WANGA, C. and CUI, D. Synthesis of single-crystalline  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanobelts via a facile PEG-200 assisted solution route. **Crystengcommunity**. Vol.13, p.6045-6049, 2011.

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

GINZSTON, E. L. Microwaves. They have important usues in defense projects, industrial developmentes, and basical fisical research. **Science**. vol.127, n<sup>o</sup> 3303, p.841-851,1958.

GRABOWSKA, H.; MISTA, W.; TRAWCZYNSKI, J.; WRAYSZCZ, J.; ZAWADZKI, M. A method for obtaining thymol by gás phase catalytic alkilation of m-cresol over zinc aluminate spinel. **Applied Catalysis A: General**, vol. 220, p.207-213, 2001.

GRABOWSKA, H.; ZAWADZKI, M; SYPER, L. Gas phase alkylation of 2-hydroxypyridine with methanol over hydrothermally synthesised zinc aluminate. **Applied Catalysis A: General**, vol. 314, p.226-232, 2006.

HAN, J.; SONG, Y. H.; SAITO, F.; LEE, B. T. Synthesis of high purity hydroxiapatite powder by microwave-hydrothermal method. **Materials Chemistry and Physics**. vol. 99, p. 235-239, 2006.

HELDEBRANT; D. J.; JESSOP, P. G. Liquid Poly(ethylene glycol) and Supercritical Carbon Dioxide: A Benign Biphasic Solvent System for Use and Recycling of Homogeneous Catalysts. **Journal of the American Chemical Society**. vol. 125, p. 5600-5601, 2003.

HUANG, J.; XIA, C.; CAO, L.; ZENG, X. Facile microwave hydrothermal synthesis of zinc oxide one-dimensional nanstructure with three-dimensional morphology. **Mater Sci Eng, B**, vol. 150, p. 187-193, 2008.

JI, H.; YANG, G.; MIAO, X.; HONG, A. Efficient microwave hydrothermal synthesis of nanocrystalline orthrhombic  $\text{LiMnO}_2$  cathodes for lithium batteries. **Eletrochimica Acta**. vol.55, p. 3392-3397, 2010.

JITPUTTI, J.; KITTYANAN, B.; RANGSUNVIGIT, P.; BUNYAKIAT, K.; ATTANATHO, L.; JENVANITPANJAKUL, P. Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts. **Chemical Engineering Journal**. vol.116, p. 61-66, 2006.

KASHID, P.B.; KULKARNI, D.C.; PURI, V. Modification of nanostructured mixed hexaferrite using a polyethylene glycol template. **Micro & Nano Letters**. Vol. 6, n. 6, p. 390–392, 2011.

KEYS, K.; MAGNUSSON, E.; LINDSTROM, H.; LINDQUIST, S. E.; HAGFELDT, A. A 5% efficient photo electrochemical solar cell based on nanostructured ZnO electrodes. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, vol. 73, 51 – 58, 2002.

KEYSON, D.; VOLANTI, D. P.; CAVALCANTE, L. S.; SIMÕES, A. Z.; VARELA, J. A.; LONGO, E. CuO urchin-nanostructures synthesized from a domestic hydrothermal microwave method. **Materials Research Bulletin**. vol.43, p.771–775, 2008.

KOUZU, M.; KASUNO, T.; TAJIKA, M. SUGIMOTO, Y.; YAMANAKA, S. HIDAKA, J. Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production. **Fuel**. vol. 87, p.2798–2806, 2008.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. *Manual do Biodiesel. São Paulo*. Edgard Blucher, 2006. 340p. ISBN 978-85-212-0405-3.

KITAGAWA, K.; KANUMA, Y. The reliability of magnetrons for microwave ovens. **Journal of Microwave Power** vol. 21, n°13, p.149-158, 1986.

KLUNG, H. ALEXANDER, L. X-Ray Powder Procedures, Ed. Wiley, New York, 1962, 491p.

KOMARNENI, S.; KATSUKI, H. Nanophase materials by a novel microwave-hydrothermal process. **Pure applied Chemistry**. vol.74, n°9, p.1537-1543, 2002.

KOMARNENI, S.; D'ARRIGO, M. C.; LEONELLI, C.; PELLACANI, G. C.; KATSUKI, H. Microwave-hydrothermal synthesis of nanophase ferrites. **Journal of American Ceramic Society**. vol.81, p. 3041-3043, 1998.

KOMARNENI, S.; RAJHA, R. K.; KATSUKI, H. Microwave-hydrothermal processing of titanium dioxide. **Materials Chemistry and Physics**. vol.61, p. 50-54, 1999.

KOMARNENI, S.; MENON, V. C. Hydrothermal and microwave-hydrothermal preparation of silica gels. **Materials Letters**. vol.27, p. 313-315, 1996.

KOMARNENI, S. Nanophase materials by hydrothermal, microwave-hydrothermal and microwave-solvothermal methods. Special Section: **Nanoscience and Nanotechnology**. **Current Science**. vol. 85, n°12, p. 1730-1734, 2003.

KOMARNENI, S.; ROY, R.; LI, Q. H. Microwave-hydrothermal synthesis of ceramic powders. **Materials Research Bulletin**. vol. 27, n° 12, p. 1393-1405, 1992.

KRISHNA, M.; KOMARNENI, S. Conventional- vs microwave-hydrothermal synthesis of tin oxide, SnO<sub>2</sub> nanoparticles. **Ceramics International**. vol. 35, p.3375–3379, 2009.

KRISHNAKUMAR, T.; JAYAPRAKASH, R.; RAJ, D. S.; PINA, N.; SINGH, V. N.; PHANI, A. R.; NERI, G. Microwave-assisted synthesis, characterization and ammonia sensing properties of polymer-capped star-shaped zinc oxide nanostructures. **Journal Nanoparticle Research**, vol. 13, p. 3327-3334, 2011.

KURAJICA, S.; TKALCEC, E.; SIPUSIC, J.; BRNARDIC, I.; SIMCIC, I. Synthesis and characterization of nanocrystalline zinc aluminate spinel by sol-gel technique using modified alkoxide precursor. **Journal Sol-Gel Sci Technol**, vol. 46, p. 152 – 160, 2008.

LECHI, H.; OKAWARA, T. SAKAI, M. NAKANURA, M.; KUDO, K. Vertical-type Organic Device Using Thin-film ZnO Transparent Electrode, **Electrical Engineering in Japan**, vol. 158, p.49-55, 2007.

LEE, J.H.; KUMAGAI,N.; W,ATANABE T.; YOSHIMURA, M. Direct fabrication of oxide films by a microwave–hydrothermal method at low temperature. **Solid State Ionics**. vol. 151, p.41– 45, 2002.

LI, Z.; XIONG, Y.; XIE, Y. Selected-Control Synthesis of ZnO nanowires and Nanorods via a PEG-Assisted Route. **Inorganic Chemistry**, vol.42,n<sup>o</sup>24, p. 8105-8109, 2003.

LING, X. S.; SHENG, C. M.; YANA, Z.; WEILI, S.; JILI, R. Preparation and properties of ZnO nano-whiskers. **Science in China Series e: Technological Sciences**, vol.51, no9, p. 1433-1438, 2008.

LIU, S. F.; ROBIN, I.; KOMARNENI, S. Barium titanate ceramics prepared from conventional and microwave hydrothermal powders. **Materials Letters**. vol.38, p. 344-350, 1999.

LÓPEZ, D. E.; GOODWIN, G. J.; BRUCE, D. A.; LOTERO, E. Transesterification of triacetin with methanol on solid acid and basa catalysts. **Applied Catalysis A: General**. vol. 295, p. 97-105, 2005.

LÓPEZ, D. E.; SUWANNAKARN, K.; BRUCE, D. A.; GOODWIN, J. G. Esterification and Transesterification on tungstated zircônia: Effect of calcination temperature. **Journal of Catalysis**. vol. 247, p. 43-50, 2007.

LUO, Z.; LI, H.; SHU, H.; WANG, K. XIA, J. YAN, Y. Synthesis of BaMoO<sub>4</sub> nestlike Nanostructures Under a New Growth Mechanism. **Crystal Growth & Design**, vol. 8, n<sup>o</sup>7, p.2275 – 2281, 2008.

MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: A review. **Bioresource Technology**. vol. 70, p.1-15, 1999.

MAHAN, B. M.; MYERS, R. J. Química um curso universitário. Ed. Edgard Blücher Ltda, São Paulo, 1987, 582p.

MASLENNIKOVA, G. N. Sience for Ceramic Production. Pigments of the Spinel Type. **Glass and Ceramics**. vol.58, n<sup>o</sup>. 5-6, p. 216 – 220, 2001.

MATSUBARA, K.; FONS, P.; IWATA, K.; YAMADA, A.; SAKURAI, K.; TAMPO, H.; NIKI,S. ZnO Transparent Conducting Films Deposited by Pulsed Laser Deposition for Solar Cell Applications. **Thin Solid Films**, vol 431, p. 369-372, 2003.

MEHER, L. C.; SAGAR, D. V.; NAIK, S.N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review. **Renewable & Sustainable Energy reviews**. vol.10, p. 248-268, 2006.

MENDE, L. S.; DRISCOLL, J. L. M.. ZnO-nanostructures, defects, and devices. **Materials Today**, vol. 10, p. 40 – 48, 2007.

MIN, C.; SHEN, X.; SHENG, W. Microwave-assisted aqueous synthesis of ultralong ZnO nanowires: photoluminescence and photovoltaic performance for dye-sensitized

solar cell. **Applied Physics A: Materials Science & Processing**, vol. 96, p. 799-803, 2009.

MINAMI, T.; SONOHARA, H.; TAKATA, S.; FUKUDA, I. Low-Temperature Formation of Textured ZnO **Transparent**, **Journal of Vacuum Science**, vol. 13, p. 1053-1057, 1995.

MINERAL DATA PUBLISHING, VERSION 1, Disponível em <[www.handbookofmineralogy.org/pdfs/gahnite.pdf](http://www.handbookofmineralogy.org/pdfs/gahnite.pdf)>, 2005. acessado em 14 de fevereiro de 2011.

MORRISON, R.; BOYD, R. *Química Orgânica*. Lisboa: Calouste Gulbenkian, 1992. 1510p. ISBN972-31-0513-6.

MOREIRA, M. L.; PARIS, E. C.; NASCIMENTO, G. S.; LONGO, V. M.; SAMBRANO, J. R.; MASTELARO, V. R.; BERNARDI, M. I. B.; ANDRÉS, J.; VARELA, J. A. LONGO, E. Structural and optical properties of CaTiO<sub>3</sub> perovskite-based materials obtained by microwave-assisted hydrothermal synthesis: An experimental and theoretical insight. **Acta Materialia**. vol.57, p. 5174 – 5185, 2009.

MOTUZAS, J.; JULBE, A.; NOBLE, R. D.; VAN DER LEE, A.; BERESNEVICIUS, Z. J. Rapid synthesis of oriented silicalite-1 membranes by microwave-assisted hydrothermal treatment. **Microporous and Mesoporous Materials**. vol.92, p. 259-269, 2006.

MOURA, A. P.; CAVALCANTE, L. S.; SCZANCOSKI, J. C.; STROPPIA, D. G.; PARIS, E. C.; RAMIREZ, A. J.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Structure and growth

mechanism of CuO plates obtained by microwave-hydrothermal without surfactants. **Advanced Powder Technology**, vol.21, p. 197-202, 2010.

MOURA, A. P.; LIMA, R. C.; MOREIRA, M. L.; ESPINOSA, J. W. M.; ORLANDI, M. O.; PIZANI, P. S.; VARELA, J. A.; LONGO, E. ZnO architectures synthesized by a microwave-assisted hydrothermal method and their photoluminescence properties. **Solid State Ionics**, vol.181, p. 775-780, 2010.

NIKUMBH, A. K.; ADHYAPAK, P. V. Synthesis, properties and optimization of the rheological behaviors on alumina and zinc aluminate powders obtained from dicarboxilate precursors. **Powder Technology**, vol. 202, p. 14 – 23, 2010.

NOUREDDINI, H.; ZHU, D. Kinetics of transesterification of soybean oil. **Journal of American Chemical Oil Society**, vol.74, n<sup>o</sup>11, p.1457-1463, 1997.

NORTON, D. P.; IVILL, M.; LI, Y.; KWON, Y. W.; ERIE, J. M.; KIM, H. S.; IP, K.; PEARTON, S. J.; HEO, Y. W.; KIM, S.; KANG, B. S.; REN, F.; HEBARD, A. F.; KELLY, J. Charge Carrier and spin doping in ZnO thin films. **Thin Solid Films**, vol. 496, p. 160-168, 2006.

OZGUR, U.; ALIVOV, Y. I.; LIU, C.; TEKE, A.; RESHCHIKOV, M. A. DOGAN, S.; AVRUTIN, V.; CHO, S. J.; MORKOÇ, H. A comprehensive review of ZnO materials and devices. **Journal of Applied Physics**, vol.98, n<sup>o</sup>041301, p.1 – 102, 2005.

PARK, W. I.; YI, C. G.; KIM, J. W.; PARK, S. M. Schottky nanocontacts on ZnO nanorods arrays. **Applied Physics Letters**, vol. 82, n<sup>o</sup>24, p. 4358-4360, 2003.

PEARTON, S. J.; NORTON, D. P.; IP, K.; HEO, Y. W.; STEINER, T. Recent progress in processing and properties of ZnO. **Progress in Material Science**, vol. 50, 293 – 340, 2005.

PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L. N.; REZENDE, M. J. C.; RIBEIRO, N. M., TORRES, E. A.; LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A. P.; ANDRADE, J. B. Biodiesel: An Overview. **Journal of Brazilian Chemical Society**. vol.16, nº6b, p.1313-1330, 2005.

PITOMBEIRA, K. **Soja tem bom resultado na safra 2010/2011**, 2011. Disponível em:

<<http://www.diadecampo.com.br/zpublisher/materias/Materia.asp?id=24315&secao=Pacotes%20Tecnol%F3gicos&c2=Soja>>. Acessado em 29 de setembro de 2011.

PRADO-GONJAL, J. CASTREJÓN-VILLAFUERTE, M. E.; FUENTES, L.; MORÁN, E. Microwave-hydrothermal synthesis of multiferroic BiFeO<sub>3</sub>. **Materials Research Bulletin**. vol.44, p.1734-1737, 2009.

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**. vol. 374, p. 71 – 78, 2010.

QUINTANA-SOLÓRZANO, R.; VALENTE, J. S.; HERNANDEZ-BELTRAN, F. J.; CASTILHO-ARAIZA, C. O. Zinc-aluminates for an in situ sulfur reduction in cracked gasoline. **Applied Catalysis B: Environmental**, vol. 81, p.01-13, 2008.

QUIRINO, M. R.; OLIVEIRA, M. J. C.; KEYSON, D.; NEIVA, L. S. N.; GAMA, L.; OLIVEIRA, J. B. L. Boehmite nanometric with high surface area synthesized from a microwaves hydrothermal method (compact disc). In. TECHCONNECT WORLD CONFERENCE & EXPO, Boston, MA. 2011. Nanotech, Clean Technology, Microtech, Bio Nanotech, 2011.

RAI, P. KIM, S. YU, Y. Microwave assisted synthesis of flower-like ZnO and effect of annealing atmosphere on its photoluminescence property. **Journal of Mater Science: Mater Electron**. DOI 10.1007/s10854-011-0384-z. 2011.

RAO, K. J.; VAIDHYANATHAN, B.; GANGULI, M. RAMAKRISHNAN, P. A. Synthesis of inorgânica solids using microwaves. **Chemistry of Materials**, vol.11, p.882-895, 1999.

RAM, G. S. D.; KULANDAINATHAN, M. A.; RAVI, G. On the study of pH effects in the microwave enhanced rapid synthesis of nano-ZnO. **Applied Physics A: Materials Science & Processing**, vol. 99, p. 197-203, 2010.

RAI, P.; KIM, S. G.; YU, Y. T. Microwave assisted synthesis of flower-like ZnO and effect of annealing atmosphere on its photoluminescence property, **Journal Materials Science: Mater Electron**. 2011.

RAWN, J. D. *Biochemistry*. New York: Harper & Row, 1983. 1139p. ISBN 0-06-05335-4

REDDY, V. R. C.; OSHEL, R.; VERKADE, J. G. Room-Temperature Conversion of Soybean Oil and Poultry Fat to Biodiesel Catalyzed by Nanocrystalline Calcium Oxides. **Energy & Fuels**. vol.20, p. 1310-1314, 2006.

Resolução ANP N° 42, de 24.11.2004 – DOU 9.12.2004- Retificada DOU 19.4.2005.

ROYO, J. **Algodão contribui para 5% do biodiesel brasileiro**, 2010. Disponível em:

<<http://www.diadecampo.com.br/zpublisher/materias/Materia.asp?secao=Pacotes%20Tecnol%F3gicos&id=21674>> . Acessado em 28 de setembro de 2011.

SAITO, G.; HOSOKAI, S.; AKIYAMA, T. Synthesis of ZnO nanoflowers by solution plasma. **Materials Chemistry and Physics**, vol. 130, p.79-83, 2011.

SANSEVERINO, A. M. Micro-ondas em síntese orgânica. **Química Nova**. vol. 25, n°4, p. 660-667, 2002.

SHAPOREV, A. S.; IVANOV, V. K.; BARANCHIKOV, A. E.; TRETYAKOV, Y. D. Microwave-assisted Hydrothermal Synthesis and Photocatalytic Activity of ZnO. **Inorganic Materials**, vol. 43, p. 35 – 39, 2007.

SHOJAEI, N.; EBADZADEH, T; AGHAEI, A. Effect of concentration and heating on microwave-assisted hydrothermal synthesis of ZnO nanorods. **Materials Characterization** , vol.61, p.1418-1429, 2010.

SHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M. Transesterification of vegetable oils: a review. **Journal of Brazilian Chemist Society**. vol. 9, n° 1, p.199-210, 1998.

SICKAFUS, K. E.; WILLIS, J. M. Structure of Spinel. Spinel Compounds: Structure and Property Relations. **Journal of Ceramics Society**. Vol. 82, n 12, p. 3279 – 3292, 1999.

SIMÕES, A. Z.; MOURA, F.; ONOFRE, T. B.; RAMIREZ, M. A.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Microwave-hydrothermal synthesis of barium strontium titanate nanoparticles. **Journal of alloys and Compounds**. vol. 508, p. 620-624, 2010.

SIORES, E.; REGO, D. D. Microwaves applications in materials Joining. **Journal of Materials Processing Technology** .vol.48, p.619 – 625, 1995.

SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, R. A.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUEROL, J. SIEMIENIEWSKA, T. Pure and Applied Chemistry, IUPAC Recommendations, vol.57, no4, 1985, 603p.

SINGH, A. K.; FERNANDO, S. D. Reaction Kinetics of Soybean Oil Transesterification Using Heterogeneous Metal Oxide Catalysts. **Chemical Engineering & Technology**. vol.30, n<sup>o</sup>12, p.1716-1720, 2007.

SINGH, A. K.; FERNANDO, S. D. Transesterification of Soybean Oil Using Heterogeneous Catalysts. **Energy & Fuels**. vol.22, p.2067–2069, 2008.

SRIVASTAVA, A.; PRASAD, R. Triglycerides-based diesel fuels. **Renewable Sustainable Energy Review**. vol.4, p.111-133, 2000.

SREEPRASANTH, P. S.; SRIVASTAVA, R.; SRINIVAS, D.; RATNASAMY, P. Hydrophobic, solid acid catalysts for production of biofuels and lubricants. **Applied Catalysis A: General**. vol. 314, p. 148-159, 2006.

STASZAK, W.; ZAWADZKI, M.; OKAL, M. Solvothermal synthesis and characterization of nanosized zinc aluminate spinel used in iso-butane combustion. **Journal of Alloys and Compounds**, vol. 492, p.500-507, 2010.

SUAREZ, P. A. Z.; SANTOS, A. L. F. RODRIGUES, J. P. ALVES, M. B. Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los. **Química Nova**. vol.32. nº3, p. 768-775, 2009.

SURI, P. MCHRA, R. M. Effect of Electrolytes on the Photovoltaic Performance of a Hybrid Dye Sensitized ZnO Solar Cell. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, vol. 91, p. 518 – 524, 2007.

TAGLIAFERRO, G. V.; SILVA, M. L. C. P.; SILVA, G. L. J.P. Influência do agente precipitante na preparação do óxido de nióbio (V) hidratado pelo método da precipitação em solução homogênea. **Química Nova**, vol. 28, nº.2, p.250-254, 2005.

THOSTENSON, E.T.; CHOU, T.W. Microwave processing: fundamentals and applications. **Composites: Part A**, vol. 30, p.1055–1071, 1999.

TIAN, X.; WAN, L.; PAN, K.; TIAN, C.; SHI, K. Facile synthesis of mesoporous ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> films through the evaporation-induced self-assembly method. **Journal of Alloys and Compounds**. Vol. 488, p. 320-324, 2009.

TSAI, M. K.; HUANG, C. C.; LEE, Y. C.; UANG, C. S.; YU, H. C.; LEE, J. W.; HU, S. Y.; CHEN, C. H. A study on morphology control and optical properties of ZnO nanorods synthesized by microwave heating. **Journal of Luminescence**, vol. 132, p. 226-230, 2012.

TZING, W. S.; TUAN, W. H. The strength of duplex  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnAl}_2\text{O}_4$  composite . **Journal of Materials Science Letters**. Vol.15, no16, p. 1395 – 1396, 1996.

VAN DER LAAG, N. J.; SNEL, M. D.; MAGUSIN, P. C. M. M.; WITH, G. Structural, elastic, thermophysical and dielectric properties of zinc aluminate ( $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ). **Journal of the European Ceramic Society**. vol 24, p. 2417-2424, 2004.

VERWEY, E. J. W.; HEILMANN, E. L. Physical Properties and Cation Arrangements of oxides with Spinel Structures I. Cation Arrangements in Spinel. **The Journal of Chemical Physics**. vol. 15, n<sup>o</sup>4, p. 174 – 180, 1947.

VICENTE, G. MARTÍNEZ, M. ARACIL, J. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems. **Bioresource Technology**. vol.92, p.297–305, 2004.

XIONG, G.; LUO, L.; LI, C.; YANG, X. Synthesis of Mesoporous ZnO(m-ZnO) and Catalytic Performance of hte Pd/m-ZnO Catalyst for methanol Steam Reforming. **Energy & Fuels**, vol. 23, p. 1342-1346, 2009.

XU, F.; ZHANG, P.; NAVROTSKY, A.; YUAN, Z. Y.; REN, T. Z.; HALASA, M.; SU, B. L. Hierarchically Assembled Porous ZnO Nanoparticles: Synthesis, Surface Energy, and Photocatalytic Activity. **Chem. Mater.**, vol. 19, p. 5680 – 5686, 2007.

WALERCZYK, W.; ZAWADZKI, M. Glycothermal Synthesis and Catalytic Properties of Nanosized  $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$  ( $x=0, 0.5, 1.0$ ) Spinel in Phenol Methylation. **Catalysis Letters**, vol. 141, p. 592-601, 2011.

WANG, L. Y.; YANG, J. C.; Transesterification of soybean oil with nano-MgO or not in supercritical and subcritical methanol. **Fuel**, vol.86, n°3, p.328-333, 2007a.

WANG, L. BIN, Z. LIXIAN, C.; WENJUM. Z; Fabrication of nanorods in ionic liquids and their photoluminescent properties. **Science in China Series B: Chemistry**, vol. 50, n°2, p. 224-229, 2007b.

WANG, X.; ZHANG, Q.; WAN, Q.; DAI, G.; ZHOU, C. ZOU, B. Controllable ZnO Architectures by Ethanolamine-Assisted Hydrothermal Reaction for Enhanced Photocatalytic Activity. **The Journal of Physical Chemistry**, vol.115, p.2769-2775, 2011.

WEN, G.; YAN, Z. Transesterification of soybean oil to biodiesel over kalsilite catalyst. **Frontiers of Chemical Science and Engineering**. vol.5, n°3, p.325-329, 2011.

WRZYSZCZ, J.; ZAWADZKI, M.; TRAWCZNSKI, J.; GRABOWSKA, H.; MISTA, W. Some catalytic properties of hydrothermally synthesised zinc aluminate spinel. **Applied Catalysis A: General**, vol. 210, p. 263 – 269, 2001.

WU, Y.; DU, J.; CHOY, K. L.; HENCH, L. L.; GUO, J. Formation of interconnected microestructural  $ZnAl_2O_4$  films prepared by sol-gel method. **Thin Solid Films**. Vol. 472. n°1-2. P. 150 – 156, 2005.

WU, Y.; REN, X.; WANG, J. Effect of microwave-assisted aging on the static hydrothermal synthesis of zeolite MCM-22. **Microporous and Mesoporous Materials**. vol.116, p. 386-393, 2008.

WU, J. J.; WU, S. C. Low-temperature growth of well-aligned ZnO nanorods by chemical vapor deposition. **Advanced Materials**, vol.14, no3, p. 215-218, 2002.

YANAGIDA, T.; MARCU, A.; MATSUI, H.; NAGASHIMA, K; OKA, K.; YAKOTA, K.; TANIGUSHI, M.; KAWAI, T. Enhancement of oxide VLS grow by carbon on substrate surface. **Journal of the Physical Chemistry C**, vol. 112, no48, 18923-18926, 2008.

YAN, S.; SALLEY, S. O.; NG SIMON, K. Y. Simultaneous transesterification and esterification of unrefined or waste oils over ZnO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. **Applied Catalysis A: General**. vol. 353, p.203-212, 2009.

YANG, Z.; XIE, W. Soybean oil transesterification over zinc oxide modified with alkali earth metals. **Fuel Processing Technology**. vol.88, p. 631-638, 2007.

YAQI, J.; FANG, F. F.; RAN, S.; XIONG, X. Z.; LANSUN, Z. A simple solvothermal route towards the morphological control of ZnO and tuning of its optical and photocatalytic properties. **Science China**, vol. 53, p. 1711-1717, 2010.

ZENG, Y.; ZHANG, T.; WANG, L.; WANG, R. Synthesis and Ethanol Sensing Properties of Self-Assembled Monocrystalline ZnO Nanorod Bundles by Poly(ethyleneglycol)-Assisted Hydrothermal Process. **Journal Phys. Chem. C**, vol. 113, p. 3442-3448, 2009.

ZHANG, L.; ZHAO, J.; ZHENG, J.; LI, L.; ZHU, Z. Hydrothermal synthesis of hierarchical nanoparticle-decorated ZnO microdisks and the structure-enhanced acetylene sensing properties at high temperatures. **Sensors and Actuators B: Chemical**, vol. 158, p.144 – 150, 2011.

ZHANG, D.; FU, H.; SHI, L.; PAN, C.; LI, Q.; CHU, Y.; YU, W. Synthesis of CeO<sub>2</sub> Nanorods via Ultrasonication Assisted by Polyethylene Glycol. **Inorganic Chemistry**. Vol. 46, p. 2446-2451, 2007.

ZHU, Z.; LI, X.; ZHAO, Q.; LIU, S.; HU, X.; CHEN, G. Facile solution synthesis and characterization of porous cubic-shaped superstructure of ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. **Materials Letters**, vol.65, p.194-197, 2011.

ZAWADZKI, M. Synthesis on nanosized and microporous zinc aluminate spinel by microwave assisted hydrothermal method (microwave-hydrothermal synthesis of ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). **Solid State Sciences**, vol.8, p. 14-18, 2006.

ZAWADZKI, M.; STASZAK, W.; LÓPEZ-SUAREZ, F. E.; ILLAN-GOMEZ, M. J.; BUENO-LÓPEZ, A. Preparation, characterization and catalytic performance for soot oxidation of copper-containing ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinels. **Applied Catalysis A: General**, vol. 371, p. 92-98, 2009.