



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



**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO $ZnAl_2O_4$ IMPREGNADO
COM CuO E KI PARA OBTENÇÃO DE BIODIESEL**

Alex Cavalcanti Feitosa

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa -UAEMa/UFCG

Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Simoni Margareti Plentz Meneghetti – IQB/UFAL

CAMPINA GRANDE

2012

ALEX CAVALCANTI FEITOSA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO $ZnAl_2O_4$ IMPREGNADO COM
CuO E KI PARA OBTENÇÃO DE BIODIESEL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação de Ciências dos Materiais (PPG-CEMat), como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciências de Materiais.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa – UAEMA/UFCEG

Co-orientador: Prof^a. Dr^a. Simoni Margareti Plentz Meneghetti – IQB/UFAL

CAMPINA GRANDE

2012



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCC

F311s Feitosa, Alex Cavalcanti.

Síntese e caracterização do $ZnAl_2O_4$ impregnado com CuO e KI para obtenção de Biodiesel / Alex Cavalcanti Feitosa. – Campina Grande, 2012.
121 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) -
Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.

Orientadoras: Prof^ª. Dr^ª. Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa e Prof^ª.
Dr^ª. Simoni Margareti Plentz Meneghetti.

Referências.

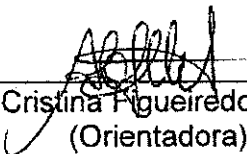
1. Catalisador. 2. Reação de Combustão. 3. Impregnação. I. Título.

CDU 66.097.3(043)

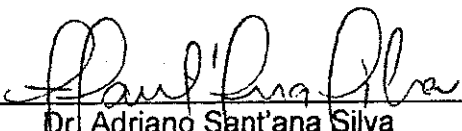
**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO $ZnAl_2O_4$ IMPREGNADO COM CuO e KI
PARA OBTENÇÃO DE BIODIESEL.**

Alex Cavalcanti Feitosa

Dissertação Aprovada em 29/02/2012 pela banca examinadora constituída dos seguintes membros:



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



Dr. Adriano Santana Silva
(Examinador Externo)
UAEMa/UFCG



Dr^a. Adriana Almeida Cutrim
(Examinadora Externa)
UAM/UFCG

Dedicatória

A meus pais, Izabel e Pedro, pelo apoio, amor e incentivo durante minha vida. Ensinaram-me que nada é impossível para aquele que tem certeza de três coisas na sua vida: o amor de Deus, sua capacidade e o apoio de seus entes mais queridos.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por cada dia que me concede de vida e por tantas oportunidade que cruzam meu caminho. Às pessoas mais importantes da minha vida, meus pais e irmãos, que sempre me apoiaram com a certeza de que eu faria o melhor.

Ao amigo, Dr. Adriano pelos treinamentos no laboratório de síntese de biodiesel. Aos amigos Bruno, Rodrigo, Joelda, Débora, Patrícia, Sileide, Polyana, Normanda e aos demais do laboratório de síntese de biodiesel pelo companheirismo.

A Prof^a. Simoni M. P. Meneghetti e a aluna de doutorado Daniela do IQB/UFAL pela análise do óleo de soja e testes catalíticos.

A professora Ruth Herta G. Aliaga Kiminami do DEMa/UFSCar pelos ensaios de microscopia eletrônica de varredura e transmissão.

A CAPES pela concessão da bolsa de mestrado que viabilizou o andamento dos trabalhos.

Ao prefeito de Alcântil Milton Rodrigues pela disponibilização do transporte à faculdade, que possibilitou minhas idas e vindas a UFCG.

A Empresa OXITENO pelas análises de teor de carbono, e ao Dr. Marco Antonio Logli do GEDEC pela sua colaboração neste trabalho.

E finalmente, quero agradecer com todo meu apreço a professora Dr^a. Ana Cristina F. M. Costa que me orientou, instruiu-me em cada tarefa realizada durante minha jornada e “puxou” minhas orelhas quando foi necessário, tais atitudes me fizeram amadurecer como pessoa e pesquisador. Obrigado.

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo sintetizar o espinélio $ZnAl_2O_4$, utilizando três fontes distintas de aquecimento, avaliar a influência do tipo de aquecimento externo nas características estruturais, morfológicas e catalíticas das amostras, impregnar as amostras com potássio e cobre e avaliar a influência do metal impregnado no processo de transesterificação e esterificação metílica do óleo de soja em biodiesel. As amostras foram testadas como sintetizadas e após impregnação com os metais cobre e potássio por via úmida. As características estruturais e morfológicas das amostras obtidas foram avaliadas por difração de raios-X, fluorescência de raios-x (EDX), infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análise granulométrica, microscopia eletrônica de varredura (MEV), e transmissão (MET), análise termogravimétrica (TG), teor de carbono e análise textural (BET). Os testes catalíticos de bancada foram conduzidos com razão molar 6/1 óleo/metanol na transesterificação e 4/1 ácido graxo/metanol na esterificação, utilizando 1% de massa de catalisador em todas as reações, os produtos reacionais foram caracterizados por cromatografia gasosa e índice de acidez. As amostras apresentaram valores de área superficial entre 8,6 e 57,3 m^2/g com característica mesoporosa e morfologia constituída de aglomerados irregulares na forma de placas e densos, com aglomerados constituídos de nanopartículas menores de 50 nm. Os resultados mostraram que as três fontes de aquecimento foram eficientes na obtenção do espinélio $ZnAl_2O_4$, entretanto, o espinélio como única fase foi conseguida apenas com o uso do forno micro-ondas e resistência elétrica usando o cadinho. Mediante os resultados obtidos pode-se concluir que o tipo de aquecimento não promoveu mudança significativa na morfologia e estrutura das amostras. Os testes catalíticos mostraram que o tipo de aquecimento externo não influenciou no potencial catalítico das amostras nas reações de esterificação e transesterificação. Os resultados de conversão das amostras impregnadas mostraram que a impregnação foi eficiente, aumentando em 20% a conversão em biodiesel no processo de esterificação. No processo de transesterificação a amostra impregnada com potássio apresentou conversão superior às demais em 4%.

Palavras-chave: catalisador, reação de combustão, impregnação.

ABSTRACT

The following paper aimed to synthesize the spinel ZnAl_2O_4 by using three different heating sources, evaluate the influence of external heating in structural, morphological and catalytic properties of the samples, impregnate these samples with potassium and copper and also evaluate the influence of impregnated metal in the methylic transesterification and esterification process of soybean oil into biodiesel. The samples were tested as synthesized after impregnation with copper and potassium incipient-wetness. The structural and morphological characteristics of the samples were evaluated by X-ray diffraction (XRD), x-ray fluorescence (XRF), Fourier transform infrared (FTIR), particle size analysis, scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM), thermogravimetric analysis (TGA), carbon content and textural analysis (BET). The bench catalytic tests were conducted using molar ratio 6/1 oil/methanol in transesterification and 4/1 fatty acid/methanol in esterification, using 1% by weight of catalyst in all reactions, the reaction product was characterized by gas chromatography and acid number. The values of surface area found from samples were between 8.6 and 57.3m²/g with mesoporous characteristic and morphology consisted of agglomerate with irregular plate shape and density, with nanoparticles clusters consisting of lower than 50 nm. Results showed that the three heating sources were effective in obtaining the spinel ZnAl_2O_4 , however, as single phase the spinel was achieved only by using the microwave oven and electrical resistance with the use of crucible. From the results found it can be concluded that the type of heating did not cause significant change in the samples' morphology and structure. The catalytic tests showed that external heating type did not influence the catalytic potential of samples when in reactions of esterification and transesterification. The conversion results of impregnated samples showed that the impregnation was efficient in increasing 20% of biodiesel conversion in the process of esterification. The impregnated sample with potassium showed superior yield in the remaining 4% when in the transesterification process.

Keywords: catalyst, combustion reaction, impregnation.

PUBLICAÇÕES

LEAL, E. ; DANTAS, B. B.; **FEITOSA, A. C.**; KIMINAMI, R. H. G. A.;FREITAS, N. L.; COSTA, A. C. F. M. Influência dos combustíveis ácido cítrico e anilina sobre a estrutura e morfologia do espinélio $ZnAl_2O_4$ sintetizado por reação de combustão. In: **VI Encontro Técnico de Materiais e Química, 2010, Rio de Janeiro. Anais do VI Encontro Técnico de Materiais e Química.** Rio de Janeiro: Instituto de Pesquisas da Marinha - IPqM, 2010. v. CDRom. p.1-4.

FEITOSA A. C.; LEAL, E. ; BARBOSA, D. C.; SOUZA, F. T. C.; MENEGHETTI, S. M. P.; COSTA, A. C. F. M. Avaliação da eficiência do $ZnAl_2O_4$, sintetizado por reação de combustão, como catalisador na transesterificação de óleo de soja em biodiesel. In: **VI Encontro Técnico de Materiais e Química, 2010, Rio de Janeiro. Anais do VI Encontro Técnico de Materiais e Química.** Rio de Janeiro: Instituto de Pesquisas da Marinha - IPqM, 2010. v. CDRom. p.1-4.

LEAL, E. ; **FEITOSA A. C.** ; BARBOSA, D. C. ; MENEGHETTI, S. M. P. ; COSTA, A. C. F. M. ; LIRA, H. L. Evaluation of the catalytic activity of $ZnAl_2O_4$ on the esterification process in biodiesel preparation. In: **IX Meeting of the SBPMat, 2010, Ouro Preto. Proceedings of the IX Meeting of the SBPMat.** São Paulo: Sociedade Brasileira de Pesquisas em Materiais, 2010. v. CDRom. p.1-1.

FEITOSA, A. C.; COSTA, A. C. F. M.; MENEGHETTI, S. M. P.; LEAL, E. ; KIMINAMI, R. H. G. A.; BARBOSA, D. C.; Characterization and Efficiency of $ZnAl_2O_4$ Spinel Synthesized by Combustion Reaction on the Esterification and Transesterification of Soybean Oil. Trabalho apresentado no **Eighth Internacional Latin-Americam on Powder Technology.** Florianópolis – SC. Brasil. Novembro, 2011. Submetido ao Journal Materials Sciece Forum.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Percentual de ácidos graxos do óleo de soja	29
Tabela 2 - Reagentes utilizados	44
Tabela 3 - Relação dos códigos das amostras sintetizadas e sua metodologia de preparação.....	46
Tabela 4 – Proporção de reagentes total (RT) calculado de acordo com a estequiometria e proporção de reagente utilizado (RU) na síntese por combustão do $ZnAl_2O_4$	47
Tabela 5 - Tempo de chama das amostras de $ZnAl_2O_4$ obtidas na resistência elétrica e no forno tipo mufla	62
Tabela 6 - Tamanho de cristalito (T_c) das amostras de $ZnAl_2O_4$ sintetizadas pelos três procedimentos e das amostras impregnadas	67
Tabela 7 - Valores percentuais de óxidos presentes nas amostras.....	72
Tabela 8 - Área superficial específica (S_{BET}), tamanho de partícula (T_p), raio de poro (R_p) e volume de poro (V_p) referentes às amostras de $ZnAl_2O_4$ obtidas pelo procedimento I, II e III respectivamente e as amostras impregnadas	77
Tabela 9 - Dados correspondente aos teores de carbono presente nas amostras de $ZnAl_2O_4$	91
Tabela 10 – Resultados de caracterização do óleo de soja, comparativamente a valores esperados tomados como referência	92
Tabela 11 – Composição em ácidos graxos do óleo de soja obtidos experimentalmente.....	93
Tabela 12 – Resumo das conversões obtidas nos processos de esterificação e transesterificação em biodiesel.....	97

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Evolução mensal da produção, da demanda compulsória e da capacidade nominal autorizada pela ANP (2011)	26
Figura 2 - Mecanismo de transesterificação de triacilglicerídeo	27
Figura 3 - Mecanismo de esterificação de ácidos graxos.....	28
Figura 4 - Principais oleaginosas produzida por região brasileira	30
Figura 5 - Matérias-primas mais utilizadas para a produção de biodiesel.....	32
Figura 6 - Principais matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel.....	33
Figura 7 - Estrutura da sílica mesoporosa SBA-15	34
Figura 8 - Representação cristalográfica da estrutura cristalina do $ZnAl_2O_4$	37
Figura 9 - Estrutura molecular da ureia, (a) 3D e (b) 2D por elementos.....	39
Figura 10 - Transferência de calor por condução.....	41
Figura 11 - Transferência de calor por convecção	42
Figura 12 - Transferência de calor por radiação	43
Figura 13 - Fluxograma do processo de síntese e caracterização das amostras de $ZnAl_2O_4$	47
Figura 14 - Fluxograma do processo de impregnação do aluminato de zinco	50
Figura 15 - Comportamento da temperatura em função do tempo de reação durante a síntese do $ZnAl_2O_4$: (a) PICS, (b) PIR e (c) PII	60
Figura 16 - Curvas de difração de raios-X das amostras de $ZnAl_2O_4$ obtidos pelo: a) e b) procedimento I, c) procedimento II e d) procedimento III.....	64
Figura 17 - Curvas de difração de raios-X das amostras de $ZnAl_2O_4$ impregnado: PCU e b) PKI	66
Figura 18 - Espectros na região do infravermelho referente as amostra de $ZnAl_2O_4$ obtida pelo: a) e b) procedimento I, c) procedimento II e d) procedimento III	70

Figura 19 - Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio do pó de $ZnAl_2O_4$ obtido pelo: a) e b) procedimento I, c) procedimento II, e d) procedimento III.....	74
Figura 20 - Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio do $ZnAl_2O_4$ obtido no recipiente codificado (amostra PIR) após impregnação: a) amostra impregnada PCU, e b) amostra impregnada PKI	76
Figura 21 - Distribuição granulométrica das amostras de $ZnAl_2O_4$ obtidas pelos: a) e b) Procedimento I, c) Procedimento II e d) Procedimento III.....	79
Figura 22 - Micrografias obtida por microscopia eletrônica de varredura da amostra de $ZnAl_2O_4$ obtida pelo procedimento I (amostra PICS): (a) aumento 7k e (b) aumento 35k	81
Figura 23 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura da amostra de $ZnAl_2O_4$ obtida pelo procedimento I (amostra PIR): (a) aumento 1k e (b) aumento 10k	82
Figura 24 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura da amostra de $ZnAl_2O_4$ obtida pelo procedimento II: (a) aumento 7k e (b) aumento 35k	82
Figura 25 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da amostra de $ZnAl_2O_4$ obtida pelo procedimento III: (a) aumento de 7k e (b) aumento de 35k..	83
Figura 26 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da amostra de $ZnAl_2O_4$ impregnada com a fonte de cobre: (a) aumento de 1k e (b) aumento de 10k.....	84
Figura 27 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da amostra de $ZnAl_2O_4$ impregnada com iodeto de potássio: (a) aumento de 1k e (b) aumento de 10k.....	84
Figura 28 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão das amostras de $ZnAl_2O_4$ obtidas pelo procedimento I (amostra PICS); (a) e (b) campo claro, (c) campo escuro e (d) padrão de difração	86
Figura 29 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão das amostras de $ZnAl_2O_4$ obtidas pelo procedimento II (amostra PII); (a) e (b) campo claro, (c) campo escuro e (d) padrão de difração	86
Figura 30 - Termogramas das amostras de aluminato de zinco sintetizadas: a) e b) procedimento I (amostra PICS e PIR), c) procedimento II e d) procedimento III	88

Figura 31 - Termogramas das amostras de aluminato de zinco impregnado: a) com cobre (amostra PCU) e b) com potássio (amostra PKI)..... 90

Figura 32 - Conversões alcançadas com o emprego das amostras no processo de esterificação..... 94

Figura 33 - Conversões alcançadas com o emprego das amostras no processo de transesterificação..... 96

LISTA DE ABREVIATURAS

DRX	- Difração de Raios-X
FTIR	- Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
EDX	- Espectroscopia de Difração de Raios-X
MEV	- Microscopia Eletrônica de Varredura
MET	- Microscopia Eletrônica de Transmissão
MSATs	- Mobile Source Air Toxics
CNNPA	- Conselho Nacional de Normas e Padrões para Alimentos
ABIOVE	- Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais
ANP	- Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
PNPB	- Programa Nacional de Produção de Biodiesel
CONAB	- Companhia Nacional do Abastecimento
BET	- Brunauer, Emmet e Teller
BJH	- Brunauer, Joyner e Halenda
LabSMaC	- Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos
UFCG	- Universidade Federal de Campina Grande
IQB	- Instituto de Química e Biotecnologia
CG	- Cromatografia gasosa
IUPAC	- International Union of Pure and Applied Chemistry
UFCG	-Universidade Federal de Campina Grande
UFSCar	-Universidade Federal de São Carlos
UFAL	-Universidade Federal de Alagoas
DEMa	-Departamento de Engenharia de Materiais

LISTA DE SÍMBOLOS

B5	-Porcentagem de 5% de biodiesel adicionado ao diesel de petróleo
R\$	-Representação da moeda brasileira Real
US\$	-Representação da moeda americana Dólar
H₂SO₄	-Ácido sulfúrico
NaOH	-Hidróxido de sódio
NiO	-Óxido de níquel
MoO₃	-Trióxido de molibdênio
MCM -41	-Peneiras moleculares mesoporosas (mobil 41:synthesis)
CaO	-Óxido de cálcio
SrO	-Óxido de estrôncio
BaO	-Óxido de bário
KNO₃/CaO	-Nitrato de potássio/Óxido de cálcio
CuO	-Óxido de cobre
NiFe₂O₄	-Espinélio ferrita de níquel
ZnAl₂O₄	-Aluminato de zinco
BX	-Nomenclatura utilizada especificar a porcentagem de biodiesel adicionado ao diesel de petróleo.
B2	-Percentual de 2% de biodiesel adicionado ao diesel de petróleo
B5	-Percentual de 5% de biodiesel adicionado ao diesel de petróleo
B20	-Percentual de 20% de biodiesel adicionado ao diesel de petróleo
B100	-Biodiesel puro
B30	-Percentual de 30%de biodiesel adicionado ao diesel de petróleo
m³/dia	-Metros cúbicos por dia
-HO	-Hidroxila
-OR	-Radical alcoxila
B4	-Percentual de 4% de biodiesel adicionado ao diesel de petróleo
Pt	-Platina
Si/Al	-Silício/Alumínio
KOH	-Hidróxido de potássio
KF	-Fluoreto de potássio

KI	-Iodeto de potássio
Al:Mg	-Alumínio:Magnésio
CuO/Al₂O₃	-Óxido de cobre/Alumina
NO	-Óxido nitroso
NH₃	-Amônia
AB₂O₄	-Estrutura de um espinélio
Fd3m	-Denominação de grupo espacial característicos de compostos, cujas estruturas são representadas por um átomo centrado em cada face da célula cúbica unitária
CO(NH₂)₂	-Ureia
°C	-Graus Celsius
g/100mL	-Gramas em 100 mililitros
Cu	-Cobre
Ni	-Níquel
Fe	-Ferro
CeO₂-SiO₂	-Óxido de cério- óxido de silício
CeO₂-ZrO₂	-Óxido de cério- óxido de zircônio
MoO₃-ZrO₂	-Óxido de molibdênio-óxido de zircônio
CuO-ZnO-ZrO₂	-Óxido de cobre-óxido de zinco-óxido de zircônio
CS	-Cadinho de sílica vítrea
R1900	-Recipiente capacidade de 1900 mililitros
Al (NO₃)₃.9H₂O	-Nitrato de alumínio nonohidratado
Zn(NO₃)₃.6H₂O	-Nitrato de zinco hexahidratado
Cu(NO₃)₂.6H₂O	-Nitrato de cobre hexahidratado
Al³⁺	-Cátion de alumínio
Zn²⁺	-Cátion de zinco
φ	-Razão oxidante/combustível
mL	-Mililitros
PICS	-Amostra obtida por reação de combustão usando cadinho de sílica na base cerâmica resistiva
PIR	-Amostra obtida por reação de combustão usando o recipiente R1900 na base cerâmica resistiva
PII	-Amostra obtida usando o cadinho de sílica no forno mufla

PIII	-Amostra obtida usando cadinho de sílica no forno micro-ondas
g	-Gramas
Mesh	-Unidade de abertura de malha
µm	-Mícron
m/m	-Razão mássica
g/cm³	-Gramas por centímetro cúbico
rpm	-Rotações por minuto
NO₂	-Óxido nítrico
O₂	-Gás oxigênio
h	-Hora
#	-Mesh
Cu-Kα	-Radiação monocromática de cobre
PKI	-Amostra impregnada com iodeto de potássio
PCU	-Amostra impregnada com nitrato de cobre
Å	-Angstrom
λ	-Comprimento de onda
Kv	-Kilovolt
mA	-Miliampére
2θ	-Dois thetas
D_{hkl}	-Tamanho de cristalito para cada direção cristalográfica
hkl	-Direções cristalográficas
k	-Coeficiente de forma do ponto da rede recíproca
β_{inst}	-Largura instrumental extraída de um pó padrão
β_{exp}	-Largura experimental da amostras
KBr	-Brometo de Potássio
m⁻¹	-Metros elevados a um negativo
cm⁻¹	-Centímetros elevados a um negativo
D_{BET}	-Diâmetro médio equivalente
S_{BET}	-Área superficial
m²/g	-Metro ao quadrado por grama
°C.min⁻¹	-Graus celsius por minuto a menos um
mL.min⁻¹	-Mililitros por minuto a menos um
CO₂	-Dióxido de carbono

SO₂	-Dióxido de enxofre
SO₃	-Trióxido de enxofre
H₂	-Gás hidrogênio
γ	-Gama
Al-O	-Ligação alumínio-Carbono
CO₃²⁻	-Carbonato
-COO⁻¹	-Carboxilato
C-H	-Ligação carbono-hidrogênio
C=O	-Ligação dupla carbono-oxigênio
O-H	-Ligação oxigênio-hidrogênio
N₂	-Gás nitrogênio
Rp	-Raio de poro
Vp	-Volume de poro
cm³/g	-Centímetro cúbico por grama
ZnO	-Óxido de zinco
Al₂O₃	-Trióxido de alumínio
Cu-Zn/Al₂O₃	-Cobre-zinco/alumina
Tc	-Tamanhos de cristalito
K₂O	-Óxido de potássio
nm	-Nanômetros
Cr₂O₃	-Óxido de cromo

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	20
1.1 Justificativa	21
1.2 Objetivos	22
1.2.1 Objetivo Geral	22
1.2.2 Objetivos Específicos	23
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
2.1 Biodiesel	24
2.2 Biodiesel no Brasil	25
2.3 Tecnologias para a produção de Biodiesel	27
2.4 Óleos Vegetais	28
2.5 A Soja	31
2.6 Catalizadores Heterogêneos para a Produção de Biodiesel	33
2.7 O Aluminato de Zinco ($ZnAl_2O_4$)	36
2.8 A Reação de Combustão	38
2.9 Transferência de Calor na Reação de Combustão	41
3 MATERIAIS E MÉTODOS	44
3.1 Materiais	44
3.2 Métodos	44
3.2.1 Obtenção do $ZnAl_2O_4$	45
3.2.1.1 Procedimento I: Resistência Elétrica	45
3.2.1.2 Procedimento II: Forno Tipo Muffa	45
3.2.1.3 Procedimento III: Forno Micro-ondas	46
3.2.2 Aferição Tempo versus Temperatura	48
3.2.3 Processo de Impregnação para a Amostra PIR	48

3.2.3.1 Iodeto de Potássio (KI).....	49
3.2.3.2 Óxido de Cobre.....	49
3.2.4 Caracterização.....	50
3.2.4.1 Difração de Raios-X.....	50
3.2.4.1.1 Tamanho de cristalito.....	51
3.2.4.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	51
3.2.4.3 Espectroscopia por Fluorescência de Raios-X (EDX).....	51
3.2.4.4 Análise Textural.....	52
3.2.4.5 Distribuição Granulométrica.....	52
3.2.4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	53
3.2.4.7 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	53
3.2.4.8 Análise Termogravimétrica.....	53
3.2.4.9 Teor de Carbono.....	53
3.2.4.10 Caracterização do Óleo de Soja.....	54
3.2.4.10.1 Índice de Acidez.....	54
3.2.4.10.2 Índice de Iodo.....	55
3.2.4.10.3 Viscosidade Cinemática.....	56
3.2.4.10.4 Massa Específica.....	57
3.2.5 Testes Catalíticos de Bancada.....	57
3.2.5.1 Caracterização do Biodiesel.....	58
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	59
4.1 Aferição da Temperatura e Tempo de Combustão.....	59
4.2 Difração de Raios-X (DRX).....	63

4.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	69
4.4 Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX)	71
4.5 Análise Textual	74
4.6 Distribuição Granulométrica	79
4.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	81
4.8 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	85
4.9 Análise Termogravimétrica (TG)	87
4.10 Teor de Carbono	91
4.11 Caracterização do Óleo	91
4.12 Testes Catalíticos de Bancada	93
5 CONCLUSÕES	99
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	101
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	102
APÊNDICE A	112
APÊNDICE B	114
APÊNDICE C	116
APÊNDICE D	117
ANEXO I	119
ANEXO II	121

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas duas décadas houve um avanço respeitável nas pesquisas relativas ao biodiesel. Além dos vários testes de motores que foram realizados, algumas plantas-piloto começaram a ser construídas em 15 diferentes cidades. Neste sentido, em novembro de 2000, o biodiesel deixou de ser um combustível puramente experimental no Brasil e passou para as fases iniciais de comercialização quando foi instalada a primeira indústria de ésteres de ácidos graxos no estado de Mato Grosso, começando com uma produção de 1.400 toneladas/mês de éster etílico de óleo de soja (UNESCO, 2005)

Após a instalação da primeira indústria de ésteres, o aumento na produção de óleos vegetais, aumento do interesse em pesquisas voltadas para a produção de biodiesel e, principalmente, incentivo a produção, com instauração de políticas públicas. Houve uma demanda no interesse de empresas no tangente a produção e/ou comercialização de biodiesel no Brasil.

Nesse sentido a empresa Cargill anunciou a construção de usina para produção de biodiesel no Mato Grosso do Sul, com investimentos de R\$ 130 milhões. A unidade entrará em operação em 2012 e funcionará em anexo à fábrica de esmagamento de soja da empresa, devendo produzir 200 mil toneladas de biodiesel por ano. A empresa Noble Grupo investirá US\$ 200 milhões em sua primeira indústria de esmagamento de soja e produção de biodiesel no País. A fábrica será em Mato Grosso e deverá ter produção anual de 200 mil toneladas. Com início das operações também esperado para 2012, a empresa ADM vai construir sua segunda usina de biodiesel no país em Santa Catarina, com produção estimada de 164 mil toneladas (MAGOSSI, 2011).

O investimento dessas empresas em usinas de produção de biodiesel no país foi um reflexo do Programa Nacional de Uso e Produção de Biodiesel do governo brasileiro previa inicialmente o B5 apenas em 2013. A adição de 5% foi adiantada em função da grande capacidade instalada do Brasil, hoje em torno de 5,1 bilhões de litros, mas demanda efetiva de apenas 2,4 bilhões de litros (MAGOSSI, 2011).

As maiores produtoras de biodiesel do país, como a exemplo da empresa OLEOPLAN, produzem o biodiesel a partir do óleo de soja usando metanol via catálise homogênea. Entretanto, o biodiesel pode ser produzido a partir de um álcool e óleos com catalisadores básicos (NaOH) ou ácidos (H₂SO₄). Os

catalisadores básicos, devido à formação de sabões, são associados à presença de emulsões no final da reação, tornando difíceis as etapas de purificação do biodiesel formado. Essa dificuldade é eliminada com o uso dos catalisadores ácidos que evitam a formação de sabões. No entanto tais sistemas catalíticos são associados à corrosão e apresentam atividades catalíticas muito inferiores àquelas verificadas nos sistemas que usam a rota reacional alcalina. Assim, um dos desafios tecnológicos para o desenvolvimento da indústria de biodiesel é a procura por sistemas catalíticos alternativos que evitem a formação de emulsões e apresentem alta atividade (UNESCO, 2005).

Uma das alternativas propostas na literatura é o uso de biocatalisadores, enzimas, como lipase e lipase imobilizada (FUKUDA, KONDO e NODA, 2001). Porém o alto custo desses catalisadores aliado a sua rápida desativação na presença de álcoois tem inviabilizado o seu uso comercial. Outra possibilidade descrita na literatura, para substituir os catalisadores tradicionais ácidos ou básicos, foi o desenvolvimento de sistemas catalíticos heterogêneos. Para a indústria o emprego de catálise heterogênea é mais vantajoso e de maior importância. O emprego de catalisadores líquidos acarreta numa série de problemas técnicos e ambientais, corrosão do reator, formação de rejeitos dos produtos obtidos, do catalisador e do solvente empregado. Tais problemas são minimizados com o uso de catalisadores sólidos, que facilitam a separação dos produtos, e em muitos casos, podem ser regenerados e reutilizados (ALVES, 2009).

1.1 Justificativa

O emprego de catalisadores sólidos com intuito de aprimoramento do processo de produção de biodiesel é considerado como alternativa mais promissora e por isso, é a mais amplamente estudada (HELWANI et al., 2009; ZHANG et al., 2010). Em escala de laboratório, diferentes tipos de catalisadores heterogêneos têm sido desenvolvidos para catalisar reações de transesterificação e esterificação de óleos vegetais com metanol e etanol, como: NiO e MoO₃ suportado em MCM-41 (SILVA, 2011a), óxidos de metais alcalinos-terrosos CaO, SrO e BaO (MOOTABADI et al., 2010), KNO₃/CaO (ENCINAR et al., 2010), SnO₂/WO₃ mesoporosos (SARKAR, GHOSHIB e PRAMANIK, 2010) dentre outros.

Desta forma tem crescido o interesse nos diversos tipos de óxidos como a exemplo dos espinélios para aplicação como catalisadores heterogêneos. Os óxidos metálicos mistos do tipo espinélio é uma importante classe de materiais catalíticos mundialmente investigados em diferentes campos de aplicações. Desta forma, grande interesse tem sido focado em materiais com estrutura do tipo espinélio, tais como aluminatos de magnésio (TAVANGARIAN e EMADI, 2010), níquel (LEAL et al., 2010), cálcio e zinco (CHEN et al., 2002; AREÁN et al, 2001; FUMO, MORELLI e SEGADÂES, 1996), e ferritas Ni-Zn-Cu (QUEIROGA et al., 2010) e NiFe_2O_4 (SANTOS et al., 2010).

Entre os vários tipos de espinélio existentes, o aluminato de zinco (ZnAl_2O_4) que é um material muito utilizado como material de isolante, catalisadores, suportes catalíticos, camadas ópticas (SANTOS, 2011), e como uma rede hospedeira na fabricação de pigmentos (CHEN et al., 2002).

Desta forma, esta proposta de pesquisa foi motivada pelos seguintes aspectos: i) a necessidade do desenvolvimento de novas pesquisas sobre a preparação de novos catalisadores heterogêneos por métodos que possibilite alta eficiência catalítica para reação de transesterificação e esterificação via rota metílica do óleo de soja em biodiesel; ii) a técnica de reação por combustão ter se mostrado eficiente e promissora para obtenção de vários sistemas cerâmicos tanto em escala de laboratório, como em produção em escala piloto; iii) a necessidade de estudos detalhados que envolvam a preparação de suportes catalíticos de ZnAl_2O_4 obtidos por reação de combustão com diferentes formas de aquecimento externo, de forma a alterar a morfologia e estrutura destes materiais e averiguar a influencia deste material na catálise heterogênea para produção de biodiesel.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo Geral

Sintetizar, caracterizar e avaliar o aluminato de zinco, com e sem impregnação do óxido de cobre e iodeto de potássio nas reações de transesterificação e esterificação metílica do óleo de soja.

1.2.2 *Objetivos Específicos*

Para atingir o objetivo principal, foram definidos os seguintes objetivos específicos:

- Sintetizar amostras de $ZnAl_2O_4$ por reação de combustão por três fontes de aquecimento externo (resistência elétrica, forno mufla e forno micro-ondas) usando ureia como combustível, visando à obtenção de $ZnAl_2O_4$ nanométrico e monofásico com tamanho de partícula e poros controlados;
- Investigar a influência do tipo de aquecimento nas características estruturais, morfológicas e catalíticas do $ZnAl_2O_4$;
- Aferição dos parâmetros temperatura e tempo de reação durante as sínteses;
- Caracterizar as amostras por difração de raios-X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e análise química por fluorescência de raios-X (EDX);
- Caracterizar termicamente as amostras por análise termogravimétrica;
- Determinar o teor de carbono resultante nas amostras após síntese de reação de combustão;
- Caracterizar as amostras quanto a morfologia por microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET); análise textural e distribuição granulométrica;
- Impregnar as amostras sintetizadas com as fontes dos metais cobre e potássio pelo método úmido e caracterizá-las por difração de raios-X, fluorescência de raios-X, análise textural e MEV;
- Realizar testes catalíticos de bancada para verificar a eficiência das amostras como sintetizadas e após a impregnação no processo de esterificação e transesterificação por rota metálica do óleo de soja para obtenção de biodiesel.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Biodiesel

A utilização de biodiesel como combustível vem apresentando um potencial promissor no mundo inteiro, sendo um mercado que cresce aceleradamente em virtude, principalmente, dos aspectos ambientais envolvidos.

A história do aproveitamento de óleos e gorduras e seus derivados começam no final do século XIX, quando Rudolph Diesel, inventor do motor à combustão interna que leva seu nome, utilizou em seus ensaios petróleo cru e óleo de amendoim. Com o passar do tempo, tanto o motor quanto o combustível foram evoluindo na busca de maior eficiência e menor custo, a tal ponto que, atualmente, não mais é possível utilizar petróleo ou óleos vegetais *in natura* diretamente (SUAREZ e MENEGHETTI, 2007a).

Razões de natureza econômica, principalmente o maior custo e menor disponibilidade frente aos derivados de petróleo, levaram ao completo abandono os óleos vegetais como combustíveis (IVIG, 2009). A aplicação direta dos óleos vegetais nos motores é limitada em virtude de algumas propriedades físicas dos mesmos, principalmente alta viscosidade, baixa volatilidade e caráter poli-insaturado, que implicam em alguns problemas nos motores, bem como numa combustão incompleta (ABIOVE, 2010).

Desde o ano de 1999, os aumentos expressivos dos preços do petróleo, dos recursos limitados do óleo fóssil e dos interesses ambientais, houve um foco renovado nos óleos vegetais e nas gorduras animais para produzir combustíveis renováveis, como o biodiesel (MA e HANNA, 1999). De um modo geral, biodiesel foi definido pela "National Biodiesel Board", Estados Unidos, como o derivado éster monoalquil de ácidos graxos de cadeia longa, proveniente de fontes renováveis como óleos vegetais ou gordura animal, cuja utilização está associada à substituição de combustíveis fósseis em motores de ignição por compressão – motores do ciclo diesel (NATIONAL BIODIESEL BOARD, 1998).

O consumo do biodiesel substituindo, a princípio parcialmente, o diesel fóssil, pode claramente diminuir a dependência ao petróleo e contribuir para a redução da poluição atmosférica, pois, contêm menores teores de enxofre e outros poluentes. Dos 21 compostos hidrocarbônicos tóxicos, que provocam câncer e outros sérios

efeitos à saúde, identificados como fonte móvel de gases tóxicos "*mobile source air toxics*" (MSATs), sete são metais. Como o biodiesel é livre de metais, o mesmo apresentará redução de emissões destes compostos em relação ao diesel mineral e a seus aditivos que contenham metais (BIODIESELBR, 2011).

2.2 Biodiesel no Brasil

No Brasil, segundo a Lei nº. 11.097, de 13 de janeiro de 2005, biodiesel é um "biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustível de origem fóssil". Então, a legislação brasileira não restringe rotas tecnológicas (BRASIL, 2008)

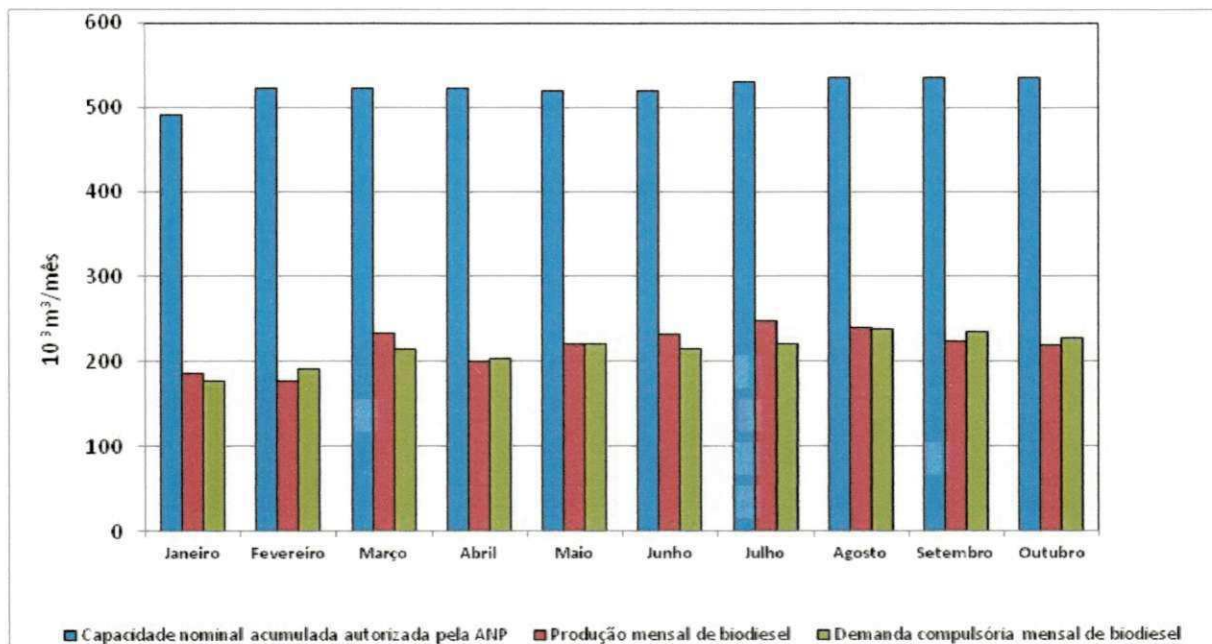
O biodiesel pode ser usado puro ou em misturas ao diesel do petróleo. No caso misturas a concentração de biodiesel é informada através de nomenclatura específica, definida como BX, onde X refere se à percentagem em volume do biodiesel. Assim, B2, B5 e B20 referem se, respectivamente, aos combustíveis com uma concentração de 2%, 5% e 20% de biodiesel adicionado ao diesel (SILVA, 2008a).

A adição de biodiesel ao diesel fóssil tem sido realizada, geralmente, em quatro níveis de concentração: B100 (puro), B20 e B30 (misturas), B5 (aditivo), B2 (aditivo de lubricidade). As misturas 5 e 20% são as mais usuais, sendo que para a mistura até B5, não é necessário nenhuma adaptação dos motores. Por outro lado, o uso de B100 exige, por vezes, pequenas transformações do motor (GUSHIKEN, 2005).

Um parâmetro importante desta fonte energética é a viabilidade econômica-social, pois o biodiesel pode gerar alternativas de empregos em áreas geográficas menos propícias para outras atividades econômicas e, desta forma, promover a inclusão social e econômica. De acordo com os dados da coordenação dos programas de biocombustível do Ministério do Desenvolvimento Agrário, só no assentamento Rio Paraíso, os agricultores que participam do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel recebem um bônus de R\$ 3 por saca acima do valor de mercado. As indústrias também ganham um selo que permite negociar melhor o biodiesel produzido (SAMORA, 2010).

Atualmente existem 64 plantas produtoras de biodiesel autorizadas pela ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) para operação no País, correspondendo a uma capacidade total autorizada de 17.827,95 m³/dia. Destas 64 plantas, 60 possuem autorização para comercialização do biodiesel produzido, correspondendo a 17.150,25 m³/dia de capacidade autorizada para comercialização. Há ainda 10 novas plantas de biodiesel autorizadas para construção e 8 plantas de biodiesel autorizadas para ampliação de capacidade. Com a finalização das obras e posterior autorização para operação, a capacidade total autorizada poderá ser aumentada em 4.727,79 m³/dia (ANP, 2011). Embora a produção de biodiesel esteja a cada dia se ampliando no cenário brasileiro, a demanda de biodiesel compulsória mensal estabelecida pela legislação vigente ainda é superior à produção do combustível. Na Figura 1 abaixo são mostrados os dados relativos à produção e demanda compulsória do biodiesel no ano de 2011 até o mês de outubro.

Figura 1 – Evolução mensal da produção, da demanda compulsória e da capacidade nominal autorizada pela ANP.



Fonte: ANP, 2011.

Segundo o gráfico ilustrado na Figura 1 acima se observa que durante o ano de 2011 houve uma tendência no aumento da demanda compulsória de biodiesel em relação a produção nacional do combustível. Pode-se observar que durante

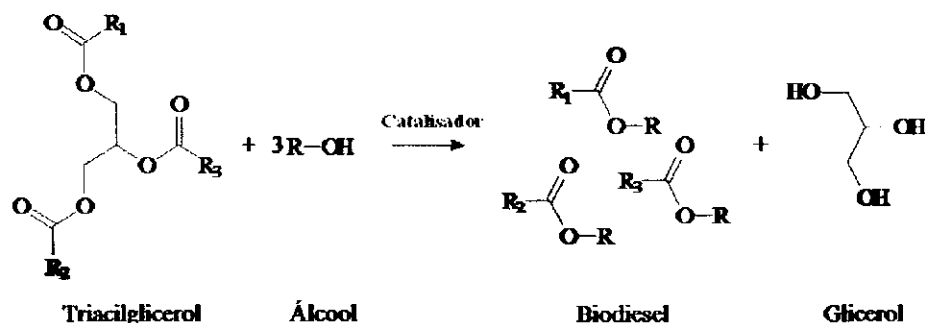
quase todo o período de 2011 a produção de biodiesel ficou em torno de 200 mil metros cúbicos, volume de produção que tende a ser superior no ano de 2012 com as políticas de incentivo a produção do combustível.

2.3 Tecnologias para Produção de Biodiesel

O biodiesel, um combustível alternativo e renovável, tem como processos mais largamente utilizados para a sua obtenção a transesterificação e a esterificação.

O processo de transesterificação do óleo vegetal (Figura 2) compreende a primeira geração dos processos de conversão de biocombustíveis. Transesterificação é uma reação de gordura ou óleo, com um álcool dando origem a uma mistura de ésteres (biodiesel) e glicerol. Um catalisador é geralmente usado para melhorar a taxa de reação e, portanto, a conversão. Devido à reação ser reversível, um excesso de álcool é usado a fim de deslocar o equilíbrio para os produtos (SILVA, 2008b). A reação de transesterificação é normalmente uma seqüência de três consecutivas reações reversíveis. Neste processo triacilglicérides são convertidos em diacilglicérideo, monoacilglicérideo e, finalmente, glicerol em que 1 mol de alquil ésteres é formado em cada etapa (HELWANI et al., 2009).

Figura 2 – Mecanismo de transesterificação de triacilglicérideo

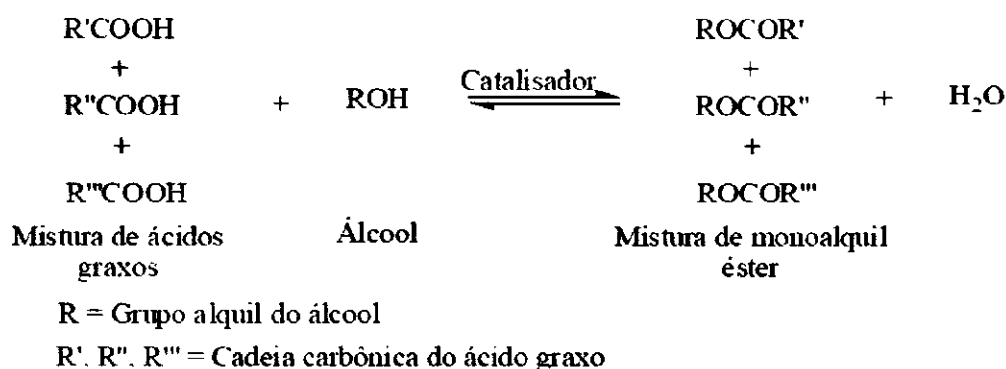


Fonte: VASCONCELOS, 2011.

Outro processo de conversão é a esterificação, que é a obtenção de ésteres, a partir da substituição de uma hidroxila (-OH) de um ácido (ácido graxo) por um radical alcóxila (-OR) de álcool de cadeia curta em presença de catalisador, dando origem a monoésteres de ácidos graxos. Essa reação de um ácido carboxílico com

um álcool é reversível, havendo formação de água. A reação inversa é conhecida como hidrólise (SUAREZ, MENEGHETTI e MENEGHETTI, 2007b). O processo de esterificação, com a reação da mistura de ácidos graxos com o álcool, está ilustrado na Figura 3 abaixo.

Figura 3 – Mecanismo de esterificação de ácidos graxos.



Fonte: BRITO, 2008.

2.4 Óleos Vegetais

Os óleos e gorduras são substâncias de origem vegetal, animal ou microbiana, insolúveis em água e solúveis em solventes orgânicos. A primeira distinção entre um óleo e uma gordura é na sua aparência física. As principais fontes de óleos são encontradas em algumas sementes, polpas de certos frutos e germes de alguns cereais. A resolução nº. 20/77 do CNNPA (Conselho Nacional de Normas e Padrões para alimentos) define a temperatura de 20°C como limite inferior para o ponto de fusão das gorduras, classificando como óleo quando o ponto de fusão situa-se abaixo desta temperatura (MORETTO e FETT, 1998).

De um modo geral, os óleos são definidos como substâncias líquidas à temperatura ambiente, enquanto que as gorduras caracterizam-se como substâncias sólidas. A diferença básica entre óleos e gorduras está no ponto de fusão. Óleos e gorduras são ésteres; produtos da reação entre o glicerol e um ácido carboxílico graxo, isto é, ácidos de cadeias longas.

Os óleos vegetais são formados basicamente de triacilglicerídeos e outros, como: ácidos graxos livres, fosfatídeos (gomas), matéria graxa, pigmentos e substâncias voláteis, que conferem odor e sabores indesejados, tais como os aldeídos, cetonas etc. (PENEDO e COELHO, 1997).

Os ácidos graxos ocorrem na natureza como substâncias livres (ácidos graxos livres) e esterificadas. A maior parte dos ácidos graxos encontra-se esterificada (presentes nos óleos e gorduras) e são constituídos geralmente, por ácidos carboxílicos que podem ser saturados ou insaturados e conter de 6 a 22 átomos de carbono na cadeia molecular, sendo particularmente importantes os ácidos graxos com 10 a 18 átomos (FAZENDA, 1995).

Tanto as insaturações quanto o comprimento da cadeia carbônica (efeito do peso molecular) afetam diretamente a viscosidade dos óleos. Sendo assim, a viscosidade dos óleos aumenta com o comprimento das cadeias dos ácidos graxos dos triacilglicerídeos e diminui quando aumenta a insaturação destes. O ponto de fusão dos ácidos graxos, que constituem os óleos e gorduras, é uma importante característica a ser avaliada, pois seus respectivos ésteres apresentam propriedades de fusão semelhantes (SOLOMONS, 2002).

No óleo vegetal a porção referente aos ácidos graxos corresponde cerca de 90% de seu peso e a glicerina representa os 10% restantes. Conforme a espécie de oleaginosa, variações na composição química do óleo vegetal são expressas por variações na relação molar entre os diferentes ácidos graxos presentes na estrutura. Portanto, a análise da composição de ácidos graxos constitui o primeiro procedimento para a avaliação preliminar da qualidade do óleo bruto e/ou dos produtos obtidos (NETO et al., 2000). Dessa forma, a Tabela 1 ilustra a composição teórica em termos de ácidos graxos do óleo de soja, o qual será a matéria-prima de óleo vegetal para produção de biodiesel a ser usada neste trabalho.

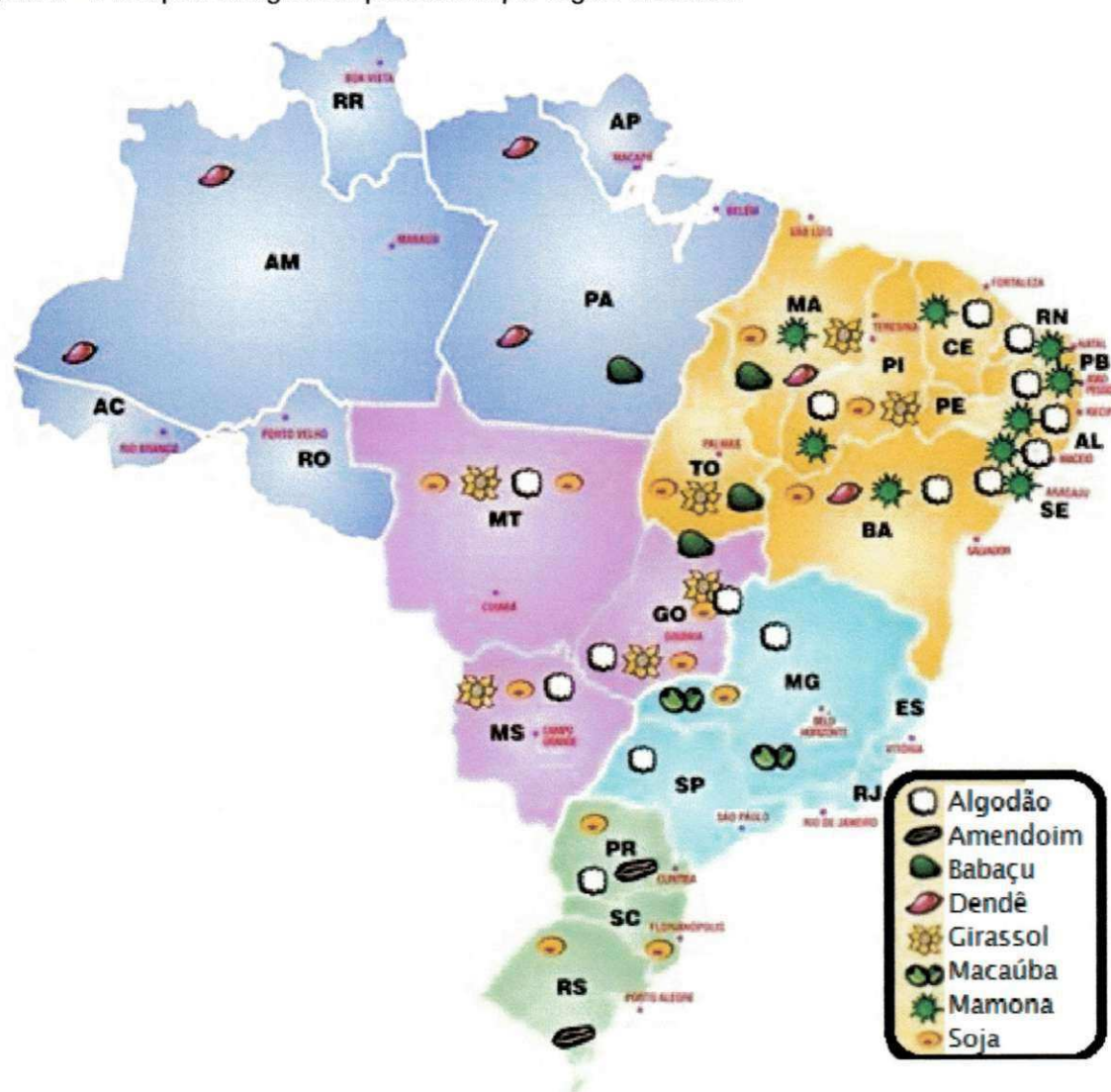
Tabela 1 – Percentual de ácidos graxos do óleo de soja.

Número de Carbonos	Ácidos Graxos	Concentração (%)	Massa Molecular (g/mol)
C 12:0	Láurico	0,1 (máx)	200,31
C 14:0	Mirístico	0,2 (máx)	228,37
C 16:0	Palmitico	9,9 - 12,2	256,42
C 16:1 (9)	Palmitoléico	Traços - 0,2	----
C 18:0	Esteárico	3,0 - 5,4	284,47
C 18:1 (9)	Oléico	17,7 - 26,0	282,46
C 18:2 (9,12)	Linoléico	49,7 - 56,9	280,44
C 18:3(9,12,15)	Linolênico	5,5 - 9,5	278,42
C 20:0	Araquídico	0,2 - 0,5	312,52
C 20:1 (5)	Gadoléico	0,1 - 0,3	----
C 22:0	Behêmico	0,3 - 0,7	340,58
C 22:1	Erúcico	0,3 (máx)	338,56
C 24:0	Linocérico	0,4 (máx)	368,63

Fonte: Adaptado de CASTILHO, 2005.

O Brasil por sua extensão territorial e sua localização geográfica possui características favoráveis para o cultivo de variadas culturas oleaginosas com potencial para produção de biodiesel. As principais matérias-primas para a produção nacional são: soja, milho, girassol, amendoim, algodão, canola, mamona, babaçu, palma (dendê) e macaúba, entre outras oleaginosas existentes no país. O biodiesel também pode ser obtido a partir de óleos residuais e de gorduras animais (JARDINE, PERES e DISPATO, 2009). A Figura 4 abaixo ilustra o cenário brasileiro de produção de oleaginosas.

Figura 4 – Principais oleaginosas produzidas por região brasileira.



Fonte: DOMINGOS, 2010

Pode-se observar pela Figura 4, que o Brasil destaca-se com louvor no cenário de oleaginosas, devido a sua extensão territorial e sua diversidade o país

abrange uma grande variedade de espécies. Cada região brasileira destaca-se pelo cultivo de uma ou mais espécies de oleaginosas. Dentre todas as regiões brasileiras, podemos destacar a região Nordeste como a região que maior variedade de oleaginosas cultivadas. A região centro-oeste destaca-se por ser a maior produtora de óleo, advindo da soja.

O aumento na demanda da produção de oleaginosas no Brasil deve-se ao mercado alimentício crescente, entretanto um aumento expressivo na demanda da produção de óleo foi impulsionado com a implantação do Plano Nacional de Produção de Biodiesel (PNPB). Graças ao PNPB, existem, atualmente, 64 Polos de Biodiesel no Brasil, que abrangem 1.091 municípios, onde o Ministério de Desenvolvimento Agrário concentra esforços de organização da base produtiva de diferentes tipos de oleaginosas produzidas pela agricultura familiar. No Brasil, o número de agricultores que participam do PNPB passou de 15 mil em 2005, para 51 mil em 2009, e alcançou 100 mil em 2010. Dados preliminares apontam que em 2011 alcançou a marca de 112 mil (BRASIL, 2011a).

Outro aspecto interessante, que viabiliza a produção de oleaginosas e o consequente uso do óleo como matéria-prima para produção de biodiesel, é que muitas culturas tem o óleo vegetal apenas como coproduto. O algodão é um exemplo claro, pois a cultura do algodão tem por objetivo principal a produção da fibra ou pluma para mais de 400 aplicações industriais, sendo hoje o consumo mundial em torno de 25 milhões de toneladas por ano. Essa demanda é crescente e pesquisas indicam que, no máximo em 15 anos, o mercado necessitaria de mais de 35 milhões de toneladas do produto para atender essa demanda mundial. Dados mostram que para a safra de 2010/2011, o Brasil teve produção estimada de 1,2 milhões de toneladas de fibra algodão, que resultaram em dois milhões de toneladas de caroço de algodão (NETO, 2011).

2.5 A Soja

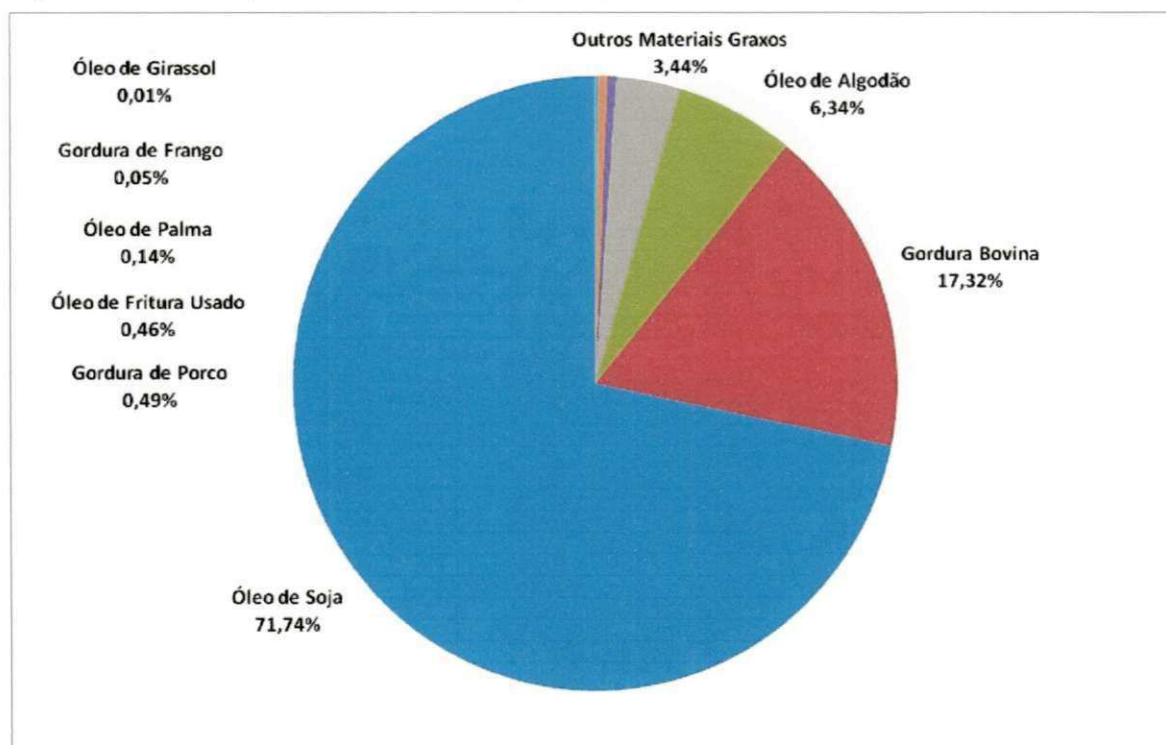
A soja (*Glycine max L. Merrill*) tem como centro de origem o continente asiático, mais precisamente, a região correspondente à China Antiga. Há referências bibliográficas, segundo as quais, essa leguminosa constituía-se em base alimentar do povo chinês há mais de 5.000 anos. No entanto, diversos pesquisadores que estudaram a sua origem, histórico e difusão geográfica, concordam ao afirmarem

que a mais antiga referência à soja consta do herbário “PEN TS’ AO KANG MU” como parte da obra “MATÉRIA MÉDICA” de autoria do Imperador SHEN NUNG, escrita em 2838 A.C. (SANTOS, 1988).

Em 2010 o Brasil colheu um recorde de 68,7 milhões de toneladas de soja, matéria-prima que respondia na época por 85 por cento da produção nacional de biodiesel. Isso de certa forma atenuou o impacto da demanda adicional de 740 mil toneladas de óleo (4 milhões de toneladas de soja) gerada com a mudança do B3/B4 que vigorou respectivamente em cada metade de 2009 para o B5 em 2010 (SAMORA, 2011)

Para a safra 2011/2012 dados preliminares mostram que a produção nacional de soja ficou em torno de 71,75 milhões de toneladas do produto até o momento. Deste total a região centro-oeste foi a maior produtora do grão sendo responsável por 34,3 milhões de toneladas (CONAB, 2012). O aumento da produção de soja é um fator importante na matriz energética brasileira de biodiesel visto que a maior parte do biodiesel produzido no país tem como matéria-prima a soja. A Figura 5 abaixo ilustra as matérias-primas vegetais mais utilizadas para a produção de biodiesel no Brasil.

Figura 5 - Matérias-primas mais utilizadas para a produção de biodiesel.

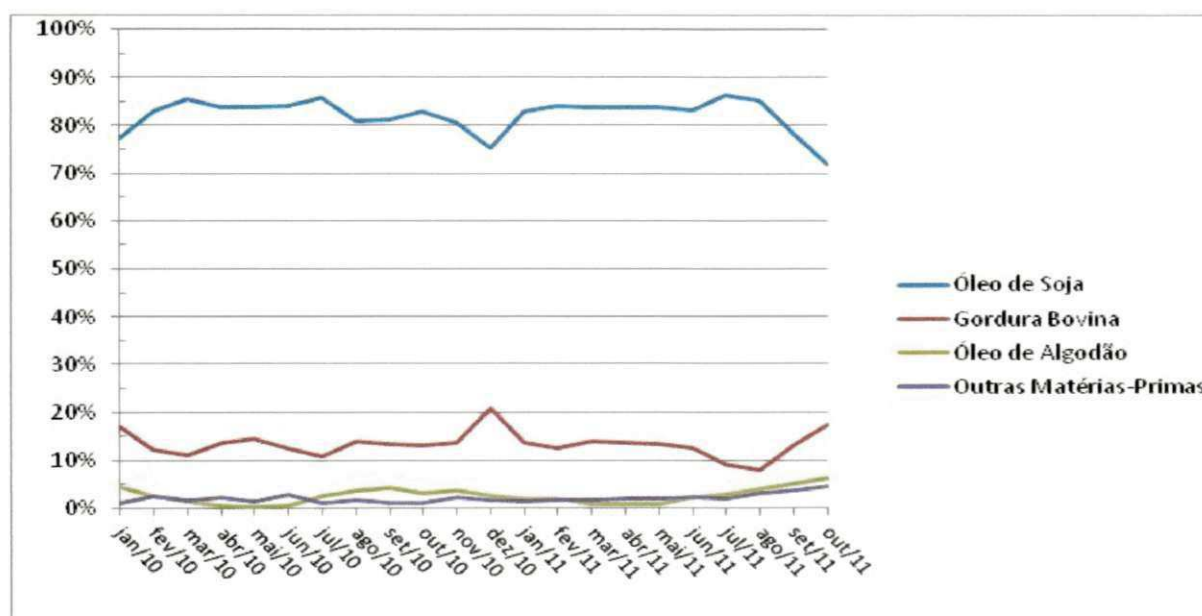


Fonte: ANP, 2011.

Pode-se observar, segundo o gráfico, que a matéria-prima predominante para produção de biodiesel é a soja, respondendo por 73,74% do total da matéria-prima utilizada e como fonte menos utilizada na produção de biodiesel tem o óleo de girassol responsável por apenas 0,01% do total utilizado. Pode-se ainda destacar um fato de grande relevância ambiental: a utilização de óleo de fritura usado para a produção de biodiesel. O óleo de fritura usado corresponde a 0,46% do total de matéria-prima utilizada para a produção de biodiesel no país, esse montante de óleo de fritura usado é de grande importância, pois era comum a prática do descarte deste material no meio ambiente.

Abaixo a Figura 6 mostra como ocorreu a evolução do uso das matérias-primas durante o período compreendido entre janeiro de 2010 até outubro de 2011 no país.

Figura 6 – Principais matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel.



Fonte: ANP, 2011.

Pode-se observar que a dependência da soja como fonte para produção de biodiesel tende a diminuir com o aumento do uso de outras matérias-primas como a gordura bovina e o óleo de algodão.

2.6 Catalisadores Heterogêneos para a Produção de Biodiesel

Embora catalisadores homogêneos apresentem maior desempenho na transesterificação para a obtenção de biodiesel. Os problemas associados com os

catalisadores homogêneos estão no elevado consumo de energia, formação de subprodutos indesejados como sabão pela reação dos ácidos graxos livres, alto custo no processo de separação do catalisador homogêneo da mistura reacional e grande quantidade de geração de efluentes durante a separação e limpeza do catalisador e os produtos (XIE e LI, 2006). Posto isto, a utilização de catalisadores heterogêneos desponta como uma solução atraente.

O interesse no desenvolvimento de sistemas catalíticos heterogêneos para produção de biodiesel tem crescido acentuadamente. As vantagens proporcionadas pelos catalisadores heterogêneos ácidos e básicos os colocam em destaque. Catalisadores heterogêneos, comparados a catalisadores homogêneos, são mais facilmente separados ao término das reações o que proporciona a obtenção de produtos de elevado grau de pureza. Adicionalmente, existe a possibilidade de regeneração e reuso destes sólidos para catálise de novas reações, o que representa importante impacto nos custos de produção (DOMINGOS, 2010).

Dentre as diversas espécies de catalisadores heterogêneos utilizados, os mesoporosos têm apresentado conversões expressivas nos processos de transesterificação e esterificação. Jiménez-Morales et al. (2011) utilizou a sílica mesoporosa SBA-15, como catalisador heterogêneo, na metanólise do óleo de girassol. Os autores variaram alguns parâmetros de reação tais como razão molar do catalisador Si/Al, tempo de reação, razão molar óleo/metanol e percentagem de catalisador. Os resultados obtidos pelos autores mostraram que o catalisador heterogêneo sílica mesoporosa SBA-15 foi eficiente na transesterificação do óleo de girassol com conversões alcançadas de até 96% de biodiesel. A Figura 7 abaixo ilustra a estrutura da sílica mesoporosa SBA-15.

Figura 7 – Estruturada sílica mesoporosa SBA-15.



Fonte: NANO, 2012.

Muitas são as vantagens associadas ao uso dos catalisadores heterogêneos, entretanto a grande desvantagem deste sistema catalítico é sua baixa conversão em comparação com os sistemas catalíticos homogêneos (XIE e LI, 2006). Com o intuito de minimizar tal situação, catalisadores heterogêneos são impregnados com determinados agentes promotores visando conferir maior efetividade na catálise.

O potássio é largamente utilizado no processo de impregnação de catalisadores heterogêneos para produção de biodiesel e tem apresentado resultados bastante satisfatórios. Noiroj et al.(2009) usando como fonte de potássio o hidróxido de potássio (KOH) quando impregnaram a zeólita NaY obtiveram 91% de rendimento na transesterificação. Boz, Degirmenbasi e Kalyon (2009) usando como fonte de potássio o fluoreto de potássio (KF) impregnaram γ -alumina e alcançaram conversão de até 97,7% de biodiesel. O uso o iodeto de potássio (KI) como fonte do metal no processo de impregnação de catalisador heterogêneo foi estudado por Alves (2009) quando em seu trabalho impregnou hidróxidos duplos lamelares de Al:Mg e alcançaram rendimentos substanciais de até 99,2%.

O uso do cobre em sistemas a fim de aumentar a eficiência catalítica é bastante estudado. Santos et al.(2007) sintetizaram o sistema bimetálico CuO/Al₂O₃ pelo método de coprecipitação e avaliaram sua eficiência na transesterificação do óleo de babaçu, e obtiveram resultados bastantes relevantes atingido rendimentos de até 67% de biodiesel. Catalisadores de cobre e vanádio foram desenvolvidos pelos pesquisadores da Universidade de São Paulo e os resultados catalíticos foram surpreendentes. Os pesquisadores conseguiram redução do tempo da reação química de 24 horas para 30 minutos e um processo mais barato (SILVA, 2009).

Podemos destacar que além dos metais cobre e potássio outros metais integrantes do quarto período da tabela periódica são reportados na literatura especializada como eficientes na catálise nos mais variados tipos de reação. Fernandes et al. (2011) reportam sobre a viabilidade do uso de catalisadores a base de cobalto no processo eficiente de produção de hidrogênio. Thirupathi e Smirniotis (2011) em seus estudos sobre a redução seletiva do NO com NH₃ em baixas temperaturas, obtiveram resultados satisfatórios com o emprego de catalisadores codopados com os metais cromo, ferro, cobalto, níquel, cobre e zinco. Kumar, Mukasyana e Wolf (2011) em sua pesquisa sobre a produção de hidrogênio pela

reforma de etanol, obtiveram resultados expressivos com o uso de catalisadores multicomponentes a base de níquel, ferro e cobre.

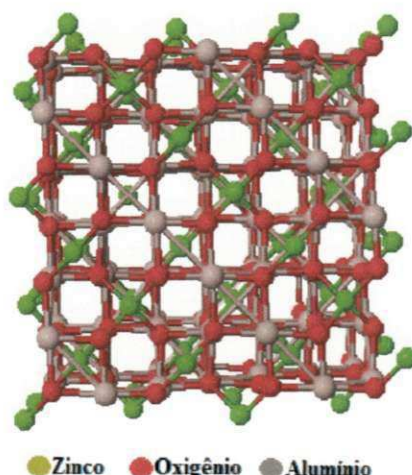
Com os resultados expressivos apresentados pelo uso de catalisadores contendo esses metais do quarto período, houve um interesse crescente na aplicação desses catalisadores em reações de obtenção de biodiesel. Nesse sentido vários pesquisadores publicaram dados substanciais sobre o poder catalítico de sistemas contendo metais do quarto período em reações de obtenção de biodiesel. Gombotz et al. (2012) em sua pesquisa sobre a produção de biodiesel, relatam a eficiência de catalisadores a base de manganês e titânio na produção de biodiesel, quer no processo de esterificação quer no processo de transesterificação. Cruz et al. (2011) pesquisaram sobre catalisadores de níquel suportado em sílica mesoporosa e concluíram que a incorporação do níquel acarretava numa conversão de 89% de biodiesel. Rahman, Olutoye e Hameed (2011) em seus estudos relatam sobre o uso do catalisador a base de cobalto dopado em óxido de magnésio na reação de transesterificação do óleo de palma, os autores concluíram que o catalisador foi eficiente com rendimentos alcançados de até 90%.

Assim, com o aumento nas publicações relatando o uso de metais de transição do quarto período e os bons resultados advindos do uso desses metais, desperta o interesse em pesquisas voltadas para a síntese e/ou aplicação de sistemas catalíticos contendo metais de transição do quarto período, em especial para reações de obtenção de biodiesel.

2.7 O Aluminato de Zinco ($ZnAl_2O_4$)

O aluminato de zinco ($ZnAl_2O_4$) é um óxido com estrutura típica do espinélio normal AB_2O_4 . Este material tem um arranjo cristalográfico de empacotamento fechado com estrutura cúbica de face centrada e grupo de simetria espacial $Fd\bar{3}m$ (Figura 8). É um material muito utilizado como suporte catalítico (WRZYSZEZ, ZAWADZKI e TREZECIAK, 2002), como material fósforos para serem aplicados em filmes eletroluminescentes, como rede hospedeira na fabricação de pigmento (FUMO, MORELLI e SEGADÃES, 1996, CHEN et al., 2002).

Figura 8 – Representação cristalográfica da estrutura cristalina do $ZnAl_2O_4$.



Fonte: Adaptado de 3DCHEM, 2011.

Este material tem sido utilizado como suporte de catalisadores bimetálicos Pt-Sn usados na de-hidrogenação de alcanos e isomerização de ciclohexanos (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1987; PANDEY et al., 1999). É também ativo na síntese do metanol e na seletiva redução do NO_x , especialmente com adição de cobre (COSTA et al. 2006a).

A versatilidade e bom desempenho do aluminato de zinco como catalisador e suporte catalítico em diversos sistemas tem sido comprovada através do estudo de vários autores que reportam sua utilização como suporte de complexos de ródio para a hidroformilação e hidrogenação do 1-hexeno (WRZYSZCZA et al., 2002), como suporte metálico na isomerização de ciclohexeno (WRZYSZCZA et al., 2001), na acetilação eficiente de várias aminas, álcoois e fenóis (FARHADI e PANAHANDEHJOO, 2010), redução do teor de enxofre na gasolina (SOLÓRZANO et al., 2008), a alquilação de fase gasosa de 2-hidroxipiridina (GRABOWSKA, ZAWADZKIA e SYPERB, 2006), na combustão de fuligem (ZAWADZKI et al., 2009). Desta forma, o aluminato de zinco passa a ser um importante promissor a suporte catalítico também nas reações de produção de biodiesel.

Diversos métodos de síntese têm sido utilizados para a obtenção do aluminato de zinco com partículas em tamanho nanométrico, dentre os quais podemos citar a síntese hidrotérmica (WRZYSZCZ et al., 2002), coprecipitação (VAN DER LAAG et al., 2004), método Pechini (GAMA, et al. 2009), sol-gel (VALENZUELA et al., 1992) e reação de combustão (COSTA et al. 2006a ; COSTA et al. 2006b). Dentre os métodos químicos já existentes e que vem sendo

aperfeiçoado, podemos destacar a síntese por reação de combustão, a qual tem sido uma técnica promissora para preparação de diversos sistemas cerâmicos com partículas em tamanho nanométrico e perspectiva de produção de amostras em escala piloto.

2.8 A Reação de Combustão

A síntese por reação de combustão, também conhecida como síntese autopropagante, é uma técnica de processamento por meio da qual, reações exotérmicas são usadas para produzir uma variedade de materiais cerâmicos. O processo é baseado no princípio de que, uma vez iniciada por uma fonte externa, uma reação exotérmica muito rápida ocorre, tornando-se autossustentável e resultando em um produto final (óxido), dentro de um curto período de tempo (KIMINAMI, 2001).

A base da técnica de síntese por reação de combustão deriva dos conceitos termodinâmicos usados na química dos propelentes e explosivos, envolvendo a reação de uma mistura redox, contendo os íons metálicos de interesse como reagentes oxidantes, em um combustível como reagente redutor. Os nitratos metálicos são dentre as fontes de íons, os sais mais usados por serem solúveis em água, e baixas temperaturas são suficientes para fundi-los, garantindo uma excelente homogeneização da solução. A técnica é uma maneira fácil, segura e rápida de produzir pós cerâmicos, e suas principais vantagens são que requer menos energia que os processos de síntese de materiais cerâmicos, convencionais e que o tempo de processamento é reduzido para poucos minutos (JAIN, ADIGA e PAI VERNEKER, 1981; COSTA, KIMINAMI e MORELLI, 2008).

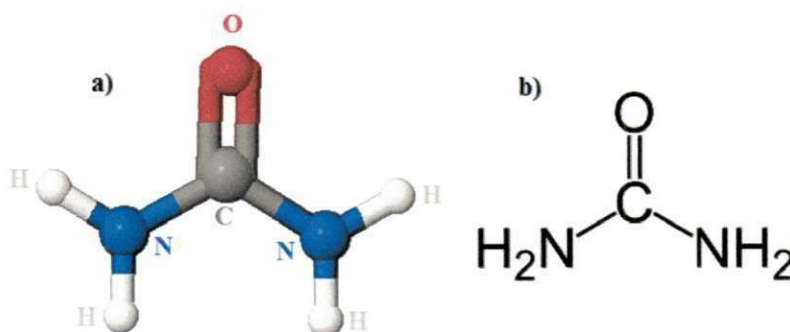
Pode-se também destacar como grandes vantagens do método de combustão, características interessantes como a sua simplicidade (uma vez que não necessita de múltiplas etapas), custo relativamente baixo e normalmente leva a formação de produtos com estrutura e composição desejadas, devido à elevada homogeneização favorecida pela solubilidade dos sais em água (KIMINAMI, FOLZ e CLARCK, 2000).

Na síntese por reação de combustão, independente do tipo de material a ser obtido, ou seja, se são materiais óxidos ou não óxidos e do tipo de aquecimento externo utilizados para ativação da reação, se faz necessário a utilização de um

combustível, para que haja a auto-ignição e combustão. A escolha do combustível ideal para a preparação de pós de um determinado sistema cerâmico, depende principalmente do custo, mas outros fatores são importantes tais como a valência, tamanho da cadeia orgânica (massa molecular), facilidade de utilização e comercialização (COSTA et al., 2006c).

Além disso, o tipo de combustível influencia diretamente na temperatura e tempo de combustão, que são parâmetros importantes na reação de combustão e que determinam na maioria das vezes as características finais das amostras produzidos. Entre os combustíveis, a ureia ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) pode ser considerada a mais utilizada na síntese por reação de combustão, por apresentar vantagens tais como: tem uma baixa capacidade redutora devido a sua valência total 6^+ , menor tamanho da cadeia orgânica, disponibilidade comercial, baixo custo, e o fato de gerar baixas temperaturas de combustão, porém suficiente para a formação das fases desejadas nos produtos finais (SEGADÃES, MORELLI e KIMINAMI, 1998). Além disso, a ureia possui uma alta solubilidade (108 g/100 mL a 20 °C), um baixo ponto de fusão (132.7 °C) (WELLS, 1984), o que favorece a rápida decomposição na reação, tornando-a a reação mais rápida e participando mais efetivamente na produção dos materiais. A Figura 9 exibe a estrutura molecular da ureia.

Figura 9 – Estrutura molecular da ureia, (a) 3D e (b) 2D por elementos.



Fonte: adaptado de 3DCHEM,2011; MOURA, 2011.

O método por reação de combustão é autossustentável, após o início da reação e atinge altas temperaturas, que garantem a cristalização e formação de pós em curto período de tempo, com liberação de grande quantidade de gases, o que tende a minimizar o estado de aglomeração das partículas que se formam. Sendo

assim considerado simples, o método de combustão não envolve muitas etapas e produz pós com elevado grau de pureza, homogeneidade química e quase sempre em tamanho nanométrico (COSTA et al., 2006a). Assim, dependendo do tipo de aquecimento externo utilizado na combustão, o calor é transportado por convecção, condução e/ou radiação. Os três processos podem ocorrer isoladamente ou em conjunto.

A síntese de combustão por apresentar as vantagens acima mencionadas tem crescido o interesse no uso dessa técnica na preparação de óxidos para a aplicação em diversos sistemas catalíticos. Kumara, Mukasyana e Wolf (2011) em seus estudos relatam a eficiência de catalisadores multicomponente de Ni, Fe e Cu sintetizados por reação de combustão na produção de hidrogênio por reforma de etanol. Reddy, Reddy e Katta (2010) prepararam óxidos mistos de $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$ e $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ pelo método de combustão assistida por micro-ondas e avaliaram sua eficiência na desidratação do 4-metilpentan-2-ol, e concluíram que o sistema apresenta boa seletividade e ótima conversão. Samantaray e Mishra (2011) estudaram a ação catalítica dos nanocompósitos óxidos de $\text{MoO}_3\text{-ZrO}_2$, obtidos por reação de combustão, na síntese de Octahidroquinazolinonas obtendo boa seletividade na catálise. Guo et al. (2009) estudaram a síntese de combustão de catalisadores CuO-ZnO-ZrO_2 para a hidrogenação de dióxido de carbono em metanol, e concluíram que a combustão foi uma rota simples, rápido e valiosa para a preparação de catalisadores CZZ (CuO-ZnO-ZrO_2).

A forma de aquecimento mais utilizada na síntese por reação de combustão faz uso de um forno resistivo tipo mufla convencional. Porém nos últimos anos pesquisadores tem relatado a utilização de energia de micro-ondas, e base cerâmica com resistência como fonte de aquecimento externo para ativar este processo de forma a produzir a combustão. O tipo de aquecimento externo usado para ativar ou acelerar a dissolução dos reagentes na reação de combustão, muda a cinética da reação, o processo de difusão, a velocidade da reação, e contribui efetivamente para alterações na temperatura e no tempo de chama alcançado durante a combustão. Estes fatores são determinantes nas características estruturais e morfológicas do produto final obtido (ALMEIDA, 2010).

2.9 Transferência de Calor na Reação de Combustão

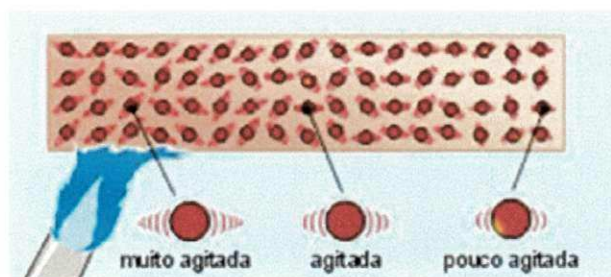
O calor é a energia que é transferida entre um sistema e seu ambiente devido a uma diferença de temperatura que existe entre eles. Os fenômenos de transferência de calor representam papel importante em muitos problemas industriais e ambientais, citando como exemplo a conversão de energia. Ressalta-se que os processos de transferência de calor podem afetar os sistemas de propulsão, como os motores de combustão interna e motores de foguetes (INCROPERA e WITT, 2003).

Assim, se faz necessário o entendimento dos mecanismos físicos que permitem a transferência de calor, de modo a poder quantificar a quantidade de energia transferida na unidade de tempo. Durante as reações de combustão, dependendo do tipo de fonte de aquecimento podem ocorrer por meio dos três mecanismos simultaneamente condução, convecção e radiação. A forma como o calor é transportado para aquecer os reagentes e promover a combustão pode influenciar a temperatura e o tempo de combustão, o que altera as características finais dos produtos sintetizados.

A condução (Figura 10) pode ser definida como o processo pelo qual a energia é transferida de uma região de alta temperatura para outra de mais baixa dentro de um meio (sólido, líquido ou gasoso), ou entre meios diferentes em contato direto. Este mecanismo pode ser visualizado como a transferência de energia de partículas mais energéticas para partículas menos energéticas de uma substância devido a interação entre elas (INCROPERA e WITT, 2003).

Na condução o processo de transmissão de calor, a energia se transfere de molécula para molécula sem que haja deslocamento de matéria, a partir de uma gradiente (diferença) de temperatura (BRASIL, 2011b)

Figura 10 – Transferência de calor por condução.

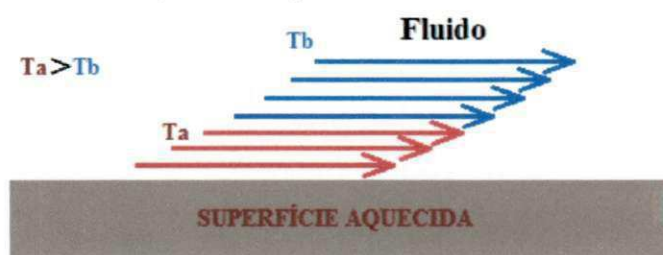


Fonte: BRASIL, 2011b.

A convecção pode ser definida como o processo pelo qual energia é transferida das regiões quentes para as regiões frias de um fluido através da ação combinada de: condução de calor, armazenamento de energia e movimento de mistura (INCROPERA e WITT, 2003).

O processo de convecção (Figura 11) ocorre somente em líquidos e gases. Pois, o processo consiste na transferência de calor dentro de um fluido por meio do movimento do próprio fluido. Desta forma o calor ganho na camada mais baixa da atmosfera através de radiação ou condução é mais frequentemente transferido por convecção. A convecção ocorre como consequência de diferença na densidade do ar. Quando o calor é conduzido da superfície relativamente quente para o ar sobrejacente, este ar torna-se mais quente que o ar vizinho. Ar quente é menos denso que ar frio de modo que o ar frio mais denso desce e força o ar mais quente e menos denso a subir. O ar frio é então aquecido pela superfície e o ciclo se repete (INCROPERA e WITT, 2003).

Figura 11 – Transferência de calor por convecção.



Fonte: Elaboração do autor.

A radiação (Figura 12) pode ser definida como o processo pelo qual o calor é transferido de uma superfície em alta temperatura para uma superfície em temperatura mais baixa quando tais superfícies estão separadas no espaço, ainda que exista vácuo entre elas. A energia assim transferida é chamada radiação térmica e é feita sob a forma de ondas eletromagnéticas (INCROPERA e WITT, 2003).

Figura 12: Transferência de calor por radiação.



Fonte: Elaboração do autor.

Nas fontes de aquecimento utilizadas para a síntese de combustão há a contribuição na transferência de calor para a amostra e através dela, pelos mecanismos de condução, convecção e radiação. Entretanto, a contribuição desses mecanismos não é de mesma magnitude. Nas sínteses conduzidas em um forno, sem chama, a convecção forçada contribui de forma muito discreta na transferência de calor para a amostra. A maior efetividade na transferência de calor provém da radiação emanada das paredes quentes do refratário. Em contrapartida, nos processos de combustão, envolvendo chamas, sem invólucro do forno, a convecção forçada pode ser 70% a 90% do total do fluxo de calor (MILSON e CHIGIER, 1973).

As fontes de calor externo, através da condução, convecção e/ou radiação, devem fornecer a energia necessária para que o sistema entre em ignição. Zhi-liang e Ilegbusi (2010) avaliaram que quanto maior a temperatura de pré-aquecimento em um sistema menor será a diferença de temperatura entre o precursor e o ponto de ignição da mistura reacional. Assim, o forno tipo mufla fornece, dentre todas as fontes de aquecimento, um pré-aquecimento com temperatura mais elevada, através dos mecanismos de radiação e convecção.

Azevedo (2010) reportou a influência do tipo de aquecimento na obtenção de Al_2O_3 e verificou que a amostra obtida na placa proporcionou um crescimento brusco da temperatura para pequenos intervalos de tempo, enquanto a amostra obtida no forno mufla ocorreu um aumento mais discreto da temperatura em um maior intervalo de tempo. O que sugere um ambiente pré-aquecido de forma mais uniforme no forno, devido à radiação térmica das paredes quentes do refratário.

Lima (2010) utilizou três fontes de aquecimento para sintetizar nanoferritas de cobalto. O autor observou que a temperatura de chama de combustão obtida no forno tipo mufla foi 40% maior, o que sugere que o meio tem grande eficiência na transferência de calor, predominantemente por radiação térmica, do forno para a amostra.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Os reagentes utilizados na síntese e na impregnação das amostras estão descritos na Tabela 2.

Tabela 2 – Reagentes utilizados.

Reagente	Fórmula Química	Peso Molecular (g/mol)	Pureza
Nitrato de alumínio	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	375,14	99%
Nitrato de zinco	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	297,48	99%
Ureia	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	60,06	99%
Iodeto de potássio	KI	166	99%
Nitrato de Cobre	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	241,60	99%

3.2 Métodos

Para melhor entendimento desta proposta, a metodologia utilizada será relatada em duas etapas:

- I. Obtenção dos catalisadores de aluminato de zinco (ZnAl_2O_4) por reação de combustão, impregnação dos catalisadores e caracterização dos catalisadores enquanto sintetizados e enquanto impregnados;
- II. Testes catalíticos de bancada;

Na etapa I o objetivo foi pesquisar na literatura quais as melhores condições para produzir o ZnAl_2O_4 monofásico e cristalino, variando-se as condições de aquecimento inicial para a síntese e posteriormente a caracterização estrutural e morfológica das amostras sintetizadas. Foram definidos três procedimentos de síntese diferentes de acordo como o tipo de fonte de aquecimento utilizado: resistência elétrica (procedimento I), forno tipo mufla (procedimento II) e forno de micro-ondas (procedimento III). No procedimento I foram utilizados dois tipos de recipientes diferentes com base na sua capacidade volumétrica e tipo de material, o cadinho de sílica vítrea (CS) e o recipiente codificado por R1900 (processo de patente). As amostras sintetizadas no recipiente R1900 foram submetidas ao processo de impregnação.

3.2.1 Obtenção do $ZnAl_2O_4$

As amostras (catalisadores) foram obtidas pelo processo de síntese reação de combustão realizada em dois recipientes distintos com base no seu volume codificado por CS e R1900. Os reagentes correspondentes à composição desejada ($ZnAl_2O_4$) foram colocados no recipiente, formando uma mistura redutora, onde os agentes oxidantes, que foram as fontes de cátions (Al^{3+} , Zn^{2+}), foram os nitratos de alumínio e zinco. Como agente redutor foi utilizado a ureia.

A proporção de cada reagente na mistura obedeceu aos conceitos da química dos propelentes e explosivos e foram calculados de acordo com as valências dos elementos reativos, de modo a favorecer a relação oxidante/combustível = 1, $\phi = 1$ (coeficiente estequiométrico) (JAIN, ADIGA e PAI VERNEKER, 1981). Os cálculos estequiométricos para síntese do $ZnAl_2O_4$ por reação de combustão encontra-se detalhada no Apêndice A.

3.2.1.1 Procedimento I: Resistência Elétrica

O recipiente contendo todos os reagentes foi colocado sobre uma resistência elétrica (temperatura máxima em torno de $600^\circ C$), onde se formou uma solução devido à desidratação dos nitratos e do combustível. Com o aquecimento ocorreu um aumento da viscosidade, formando bolhas e dando início à volatilização de gases e posteriormente a ignição, seguida da combustão. Para este procedimento utilizou-se dois recipientes distintos, um cadinho de sílica vítrea (capacidade de 200 mL) e um recipiente codificado por R1900, obtendo-se assim amostras distintas denominadas como amostra PICS e PIR, respectivamente.

3.2.1.2 Procedimento II: Forno Tipo Mufla

Neste procedimento, os reagentes no cadinho de sílica (CS) inicialmente foram aquecidos sobre a resistência elétrica, até o momento em que começou o desprendimento dos gases de combustão, sendo, então, imediatamente inserido em um forno tipo mufla modelo EDX 3000 previamente aquecido a $500^\circ C$, onde ocorreu a ignição e posterior combustão, obtendo-se a amostra designada pelo código PII.

3.2.1.3 Procedimento III: Forno Micro-ondas

Nesta condição, inicialmente procedeu-se a mesma metodologia adotada no procedimento II, sendo, que neste caso, quando iniciada a liberação dos gases, o cadinho de sílica (CS) foi imediatamente inserido no forno micro-ondas pré-programado, com potência de 100% (1000 Watts), por 10 minutos, onde ocorreu a ignição seguida da combustão, obtendo-se a amostra designada por PIII. A temperatura e o tempo de reação para este procedimento não foram aferidos devido à gaiola de Faraday do forno micro-ondas que impossibilitara a entrada da radiação infravermelha do equipamento utilizado para aferição do tempo e temperatura de reação.

Após a síntese das amostras pelos três procedimentos, os produtos obtidos da combustão, foram desaglomerados em um almofariz e peneirado em peneira 325 mesh (44 μ m).

Os materiais de trabalho serão as amostras de catalisadores que após sintetizadas serão designadas por siglas conforme a metodologia de sua preparação. Na tabela 3 abaixo se encontra discriminada a relação de códigos das amostras de catalisadores e sua respectiva preparação.

Tabela 3 – Relação dos códigos das amostras sintetizadas e sua metodologia de preparação.

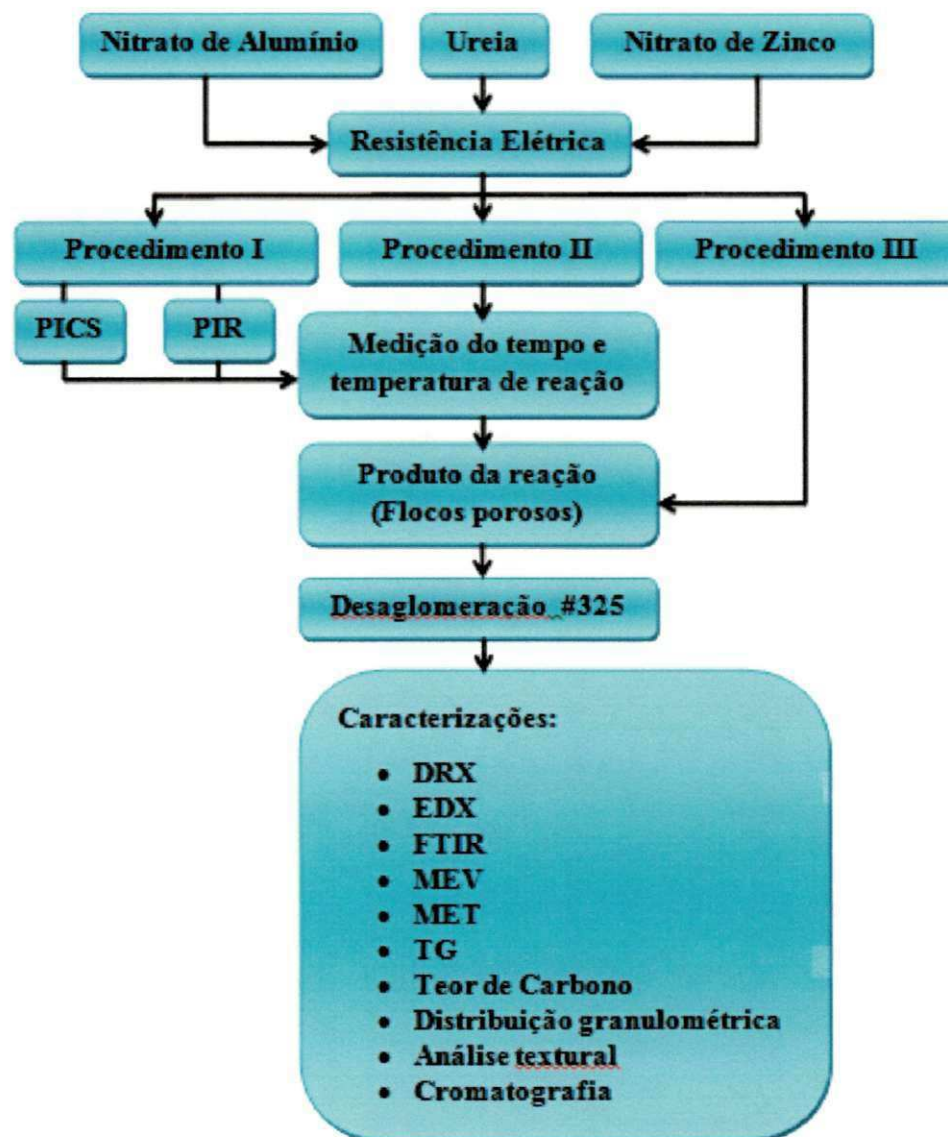
Amostra	Discriminação
PICS	Amostra de ZnAl ₂ O ₄ sintetizada no cadinho de sílica vítrea utilizando a resistência elétrica como fonte de aquecimento.
PIR	Amostra de ZnAl ₂ O ₄ sintetizada no recipiente codificado R1900 utilizando a resistência elétrica como fonte de aquecimento.
PII	Amostra de ZnAl ₂ O ₄ sintetizada no cadinho de sílica vítrea utilizando o forno mufla como fonte de aquecimento.
PIII	Amostra de ZnAl ₂ O ₄ sintetizada no cadinho de sílica vítrea utilizando o forno micro-ondas como fonte de aquecimento.
PCU	Amostra designada PIR após o processo de impregnação via úmida com a fonte de cobre.
PKI	Amostra designada PIR após o processo de impregnação via úmida com a fonte de potássio.

As proporções estabelecidas de cada reagente de acordo com a estequiometria e a proporção de cada reagente utilizado na síntese das amostras estão apresentadas na Tabela 4. A Figura 13 descreve o processo de obtenção do aluminato de zinco.

Tabela 4 – Proporção de reagentes total (RT) calculado de acordo com a estequiometria e proporção de reagente utilizado (RU) na síntese por combustão do $ZnAl_2O_4$.

Amostras	Reagentes	RT (g)	Percentagem de RT usados (%)	RU (g)
PICS	Nitrato de alumínio	750,28	1,4285	10,718
	Nitrato de zinco	297,48	1,4285	4,2497
	Ureia	400,6002	1,4285	5,7229
PIR	Nitrato de alumínio	750,28	6,9	51,769
	Nitrato de zinco	297,48	6,9	20,526
	Ureia	400,6002	6,9	27,641
PII	Nitrato de alumínio	750,28	1,4285	10,718
	Nitrato de zinco	297,48	1,4285	4,2497
	Ureia	400,6002	1,4285	5,7229
PIII	Nitrato de alumínio	750,28	1,4285	10,718
	Nitrato de zinco	297,48	1,4285	4,2497
	Ureia	400,6002	1,4285	5,7229

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



3.2.2 Aferição Tempo versus Temperatura

A temperatura foi aferida por um pirômetro infravermelho (Raytek, modelo RAYR3I ($\pm 2^\circ\text{C}$)) e o tempo de combustão experimental foi determinado por cronômetro digital, marca TECHNOS. A medida da temperatura das reações foi realizada em intervalos de tempo de aproximadamente cinco segundos entre cada medida, de acordo com a calibração do aparelho e seu software de registro.

A partir dos dados coletados foram plotados gráficos e a partir dos mesmos foi determinada a temperatura máxima da reação, o tempo total de reação e o tempo de chama da reação. O tempo de chama da reação foi calculado a partir do valor de tempo em que a temperatura cresce bruscamente e o tempo final a partir do qual a temperatura fica constante.

O tempo e a temperatura máxima da chama de combustão foram determinados para as sínteses realizadas na resistência elétrica e no forno resistivo tipo mufla. Para as reações no forno micro-ondas esta aferição não foi realizada, visto a gaiola de Faraday protetora da radiação no equipamento fechado, impossibilitar a penetração do infravermelho do pirômetro.

3.2.3 Processo de Impregnação para Amostra PIR

O processo de impregnação confere um maior poder catalítico aos catalisadores heterogêneos. Este fato é evidenciado quando observamos os elevados resultados de conversão obtidos nos sistemas catalíticos impregnados utilizados tanto no processo de transesterificação (BOZ, DEGIRMENBASI e KALYON, 2009) quanto no processo de esterificação em biodiesel (SRILATHA et al., 2009).

Para o processo de impregnação foram utilizados dois precursores (fonte de metal ativo). Em um processo utilizou-se como precursor uma solução de iodeto de potássio (KI) e no outro processo de impregnação utilizou-se como precursor o cobre (Cu) na forma de nitrato. A amostra submetida ao processo de impregnação foi a amostra sintetizada pelo procedimento I designada como PIR, visto este procedimento utilizar recipiente com capacidade de produção em grandes quantidades (processo de patente).

3.2.3.1 Iodeto de Potássio (KI)

A solução aquosa de iodeto de potássio foi preparada com uma proporção de 35% m/m de KI. Sabendo que a massa específica do iodeto de potássio (KI) é 3,13 g/cm³. Para a produção de 15 mL de solução pesou-se 6,901g de iodeto de potássio (KI) o qual foi transferido para um balão volumétrico e posteriormente dissolvido em 12,795g de água destilada, obtendo-se uma solução de iodeto de potássio a 35% em peso.

Para impregnação com a solução de KI, cada 5 g do suporte (aluminato de zinco) foram adicionados a 15 mL de solução de iodeto de potássio a 35% m/m, o que implica em um percentual de 57,98% de iodeto de potássio presente no sistema catalítico (suporte + agente promotor). Essa mistura suporte/agente promotor foi transferida para um balão volumétrico em um evaporador rotativo. A impregnação foi conduzida sob uma rotação de 40 rpm à 50 °C por 6 h, seguindo o processo descrito na literatura (XIE e LI, 2006). Posteriormente o material foi seco em uma estufa a 110 °C por 8 h e calcinado a uma temperatura de 600°C durante 3 h em forno mufla fechado. Todos os cálculos alusivos à preparação da solução e concentração do agente promotor estão dispostos no apêndice B.

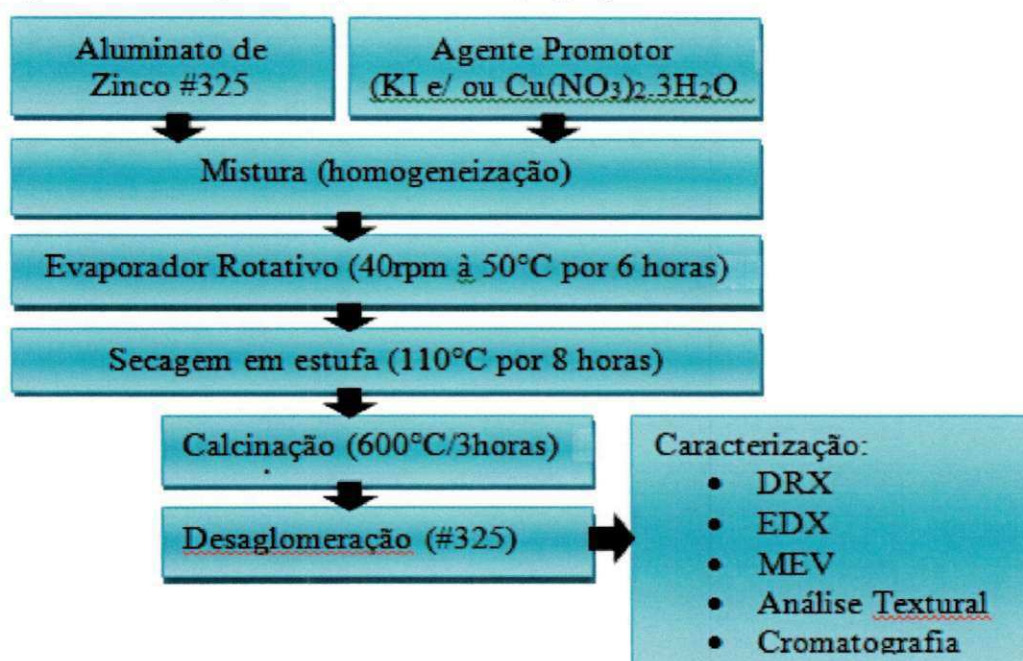
3.2.3.2 Óxido de Cobre

Para o uso do cobre como promotor foi usado 2,5% de nitrato de cobre em relação ao suporte. No caso para 5 g de aluminato de zinco foi usado 0,125 g de nitrato de cobre. Como o nitrato de cobre se decompõe seguindo a estequiometria $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow 2 \text{CuO} + 4 \text{NO}_2 + \text{O}_2$ ao final do processo de impregnação todo o cobre efetivo presente no sistema catalítico estará sob a forma de óxido de cobre. Assim, para a massa de nitrato de cobre utilizada no presente trabalho o percentual de óxido de cobre presente no sistema catalítico (suporte + agente promotor) foi de 0,81%. Com o auxílio de 20 mL de água destilada foi misturado o suporte com o promotor, a mistura foi transferida para um balão volumétrico e a partir seguiu o mesmo procedimento descrito para a mistura com KI, conforme metodologia descrita na literatura (XIE e LI, 2006). A Figura 14 apresenta o fluxograma que representa de forma simplificada o processo de impregnação do aluminato de zinco. Todos os

cálculos alusivos a concentração de óxido de cobre presente no sistema estão dispostos detalhadamente no apêndice B.

Para a impregnação foram utilizadas as amostras de catalisadores oriundas da síntese na resistência elétrica utilizando o recipiente codificado R1900. Após impregnação com os agentes iodeto de potássio (KI) e nitrato de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) as amostras impregnadas foram codificadas como PKI e PCU, respectivamente.

Figura 14 – Fluxograma do processo de impregnação do aluminato de zinco.



3.2.4 Caracterização

3.2.4.1 Difração de Raios-X (DRX)

A determinação das fases foi caracterizada por difratometria de raios-X obtidos com o auxílio de um difratômetro de raios-X SHIMADZU (modelo XRD 6000) utilizando-se fonte de radiação monocromática Cu-K α de $\lambda = 1,54^\circ$, com tensão de 40 Kv e uma corrente de 30 mA. As medidas varreram a faixa entre $2\theta = 15^\circ$ e 85° . Para identificação das fases utilizou-se o programa (Pmgr) da Shimadzu e acessou o banco de dados JCPDF. Ensaio realizado no DEMa/UFMG.

3.2.4.1.1 Tamanho de cristalito

A análise do tamanho de cristalito D_{hkl} para cada direção cristalográfica [hkl] foi calculada pelo uso da equação de Scherrier (Equação 1) (AZÁROFF, 1968).

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

Onde k é o coeficiente de forma do ponto da rede recíproca (0,9-1,0), λ é o comprimento de onda da radiação a ser utilizada (1,54 Å), β é a largura a meia altura do pico (FWHM) e θ o ângulo de difração. O parâmetro β foi corrigido e utilizando a Equação 2:

$$\beta = \sqrt{\beta_{exp}^2 - \beta_{inst}^2} \quad (2)$$

onde, β_{inst} é a largura instrumental extraída de um pó padrão que tenha um tamanho de partícula muito grande (~6 μm), para o nosso propósito usaremos o LaB₆ (NIST), e β_{exp} é a largura experimental da amostras a ser analisada.

3.2.4.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR das amostras foram coletados em pastilhas de KBr a 1%, usando um espectrômetro Shimadzu Spectrum BX –Perkin Elmer, entre 4000 e 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 20 varreduras. Esta técnica foi utilizada para observar as bandas características do espinélio normal. A espectroscopia de infravermelho será utilizada para comprovar a identidade dos compostos, dando informações estruturais sobre as bandas dos agrupamentos da molécula. A presença de bandas localizadas na região de um comprimento de onda indica o tipo de ligação presente na estrutura do espinélio. Ensaio realizado no DEMa/UFCG.

3.2.4.3 Espectroscopia por Fluorescência de Raios-X (EDX)

A análise semiquantitativa dos óxidos e elementos presentes nas amostras como sintetizadas e após impregnação dos catalisadores foram determinado por

espectroscopia de raios-X, num equipamento modelo EDX-720, da marca SHIMADZU. Ensaio realizado no DEMa/UFCG.

3.2.4.4 Análise Textural

A medida de área superficial completa e as isotermas de adsorção/dessorção foram obtidas através da adsorção de nitrogênio, utilizando um porosímetro modelo NOVA 3200e, marca Quantachrome. Para este ensaio a massa da amostra utilizada foi de 1,25g e o tratamento térmico 200°C por 6 horas, análise completa com 40 pontos.

Esta técnica também foi usada para determinar o tamanho médio de partículas (diâmetro esférico equivalente) por meio da seguinte Equação 3 (REED, 1983):

$$D_{BET} = \frac{6}{S_{BET} \cdot \rho} \quad (3)$$

onde, D_{BET} é diâmetro médio equivalente (nm), S_{BET} é área superficial determinada pelo método BET (determina o volume adsorvido a partir das isotermas de adsorção)(m²/g), ρ é densidade teórica (g/cm³) e 6 é um fator calculado experimentalmente e adotado para partículas de formato consideradas esféricas.

A densidade teórica utilizada foi 4,609 g/cm³ obtida pela ficha cristalográfica para a fase ZnAl₂O₄(JCPDS 82-1036). No caso das amostras que apresentaram as duas fases, utilizou-se a proporção de cada fase quantificada no refinamento, obtendo-se assim a densidade da mistura das fases.

O volume de poro e o diâmetro de poro foram determinados pela razão de pressão utilizada no ensaio. Os resultados das análises estão apresentados em tabelas e também na forma gráfica (isotermas). Ensaio realizado no DEMa/UFCG.

3.2.4.5 Distribuição Granulométrica

Esse método foi utilizado para determinar a distribuição e o tamanho médio das partículas dos pós obtidos durante a reação de combustão. Para a realização deste tipo de caracterização, as amostras obtidas foram dispersos em água destilada e desaglomerados em malha 325 (abertura 45 µm), com ultrassom durante 5 minutos, e, em seguida, foram analisados em uma fase líquida associado com um

processo de medida a laser. As amostras foram caracterizados em um equipamento da marca CILAS 1064L. Ensaio realizado no DEMa/UFCEG.

3.2.4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada no estudo da morfologia dos aglomerados de partículas da amostra, utilizando um microscópio eletrônico de varredura modelo XL30 FEG, marca Philips. Ensaio realizado no DEMa/UFCEG e DEMa/UFCEG.

3.2.4.7 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A análise da morfologia das amostras de $ZnAl_2O_4$ foi realizada também por meio de microscopia eletrônica de transmissão (MET), utilizando um microscópio eletrônico de transmissão (MET) 912 OMEGA FILTER. Ensaio realizado no DEMa/UFCEG.

3.2.4.8 Análise Termogravimétrica

A análise térmica das amostras de aluminato de zinco foi obtida em um equipamento da marca SHIMADZU modelo DTG 60H. A análise foi realizada utilizando $5 \pm 0,5$ mg das amostras, sendo acondicionadas em um suporte de alumina com razão de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ numa faixa de temperatura variando da ambiente a 1000°C sob uma atmosfera dinâmica de nitrogênio com vazão de $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Ensaio realizado no DEMa/UFCEG.

3.2.4.9 Teor de Carbono

A determinação do teor de carbono presentes nas amostras foi realizada pela empresa OXITENO. A análise consiste na queima da amostra em forno de indução de alta frequência sob atmosfera de oxigênio de alta pureza. Junto da amostra é carregado material acelerador para facilitar a queima, principalmente, de materiais não metálicos. Durante a combustão o carbono e o enxofre presentes na amostra são oxidados a CO_2 e SO_2 , respectivamente, que são detectados em células de

Infravermelho com o comprimento de onda específico para cada gás. Um compartimento com catalisador converte os traços de CO formando à CO₂ antes de ser lançado para o meio ambiente e o SO₂ à SO₃ que é absorvido em um filtro de celulose. Ensaio realizado em parceria com a empresa OXITENO.

3.2.4.10 Caracterização do Óleo de Soja

As caracterizações do óleo realizadas foram: índice de acidez; índice de iodo; massa específica e viscosidade cinemática. Estes ensaios foram realizados no Instituto de Química e Biotecnologia (IQB) da Universidade Federal de Alagoas (UFAL) em parceria conjunta com o Grupo de Síntese de Materiais Cerâmicos do LabSMaC/UFAL.

3.2.4.10.1 Índice de Acidez

O procedimento adotado para determinação do índice de acidez, está de acordo com o método oficial da AOCS - Cd 3d-63 (AOCS, 1997a), que se baseia na titulação da amostra com uma solução de hidróxido de sódio a 0,01 ou 0,1 eq L⁻¹, tendo como solvente da amostra uma solução 1:1 de éter etílico e álcool etílico neutralizados.

- Solução (1+1) álcool etílico e tolueno P. A.;
- Indicador fenolftaleína 1%;
- Hidróxido de potássio 0,1 mol/L ou 0,01 mol/L (padronizado).

Pesou-se cerca de 1 grama de óleo de soja em um erlenmeyer com capacidade de 125 mL. Em seguida, 10 mL da solução (1:1) álcool etílico (C₂H₅OH) e tolueno (C₇H₈) foram adicionados no erlenmeyer contendo óleo de soja e em outro sem amostra (prova em branco). Foram adicionadas 4 gotas de fenolftaleína 1% (indicador de viragem), em todos os erlenmeyer, para que possa realizar a titulação com hidróxido de potássio (KOH) numa concentração de 0,1mol/L. No presente trabalho utilizou-se o KOH. Os testes foram realizados em duplicata. Para os cálculos de índice de acidez, utilizou-se a equação 4:

$$I.A. = \frac{(V-PB) \times N \times \left(\frac{56g}{mol} de KOH\right)}{P} \quad (4)$$

onde:

V = volume de KOH gasto pela amostra (mL)

P = massa pesada da amostra em gramas;

PB = volume gasto na prova em branco;

N = normalidade do KOH;

3.2.4.10.2 Índice de Iodo

O procedimento adotado para determinação do índice de iodo foi baseado no método oficial da AOCS - Cd 1-25 (AOCS, 1997b).

- Solução de Wijs;
- Solução de iodeto de potássio 10%;
- Clorofórmio;
- Solução indicadora amido 1%;
- Solução de tiosulfato de sódio 0,1 mol/L, padronizado;

Para o início da determinação do índice de iodo, a amostra foi filtrada através de papel de filtro contendo sulfato de magnésio, um agente dessecante. Essa operação auxiliou na retenção de toda umidade e alguma impureza presente. Logo após, foram pesados 0,05 g das amostras diretamente em erlenmeyer. Foram adicionados 3 mL de clorofórmio para solubilizar a amostra, tanto no erlenmeyer contendo óleo como no outro sem amostra (prova em branco). Com o auxílio de uma pipeta volumétrica, foram adicionados 10 mL de solução de Wijs (solução que contém concentração conhecida de iodo, que reage com as instaurações dos óleos vegetais).

Após agitação, os frascos foram reservados em local escuro, com temperatura entre 20 e 30 °C. (o tempo de repouso das amostras foi de 2 horas se o índice de iodo esperado da amostra for acima de 150, e de 1 hora se o índice de iodo esperado for abaixo de 150).

Decorrido o tempo (de 2 ou 1 hora), foram removidos os frascos do local de repouso e, adicionados 8 mL de iodeto de potássio (KI) 10% e 60 mL de água destilada para que seja realizadas as titulações com a solução de 0,1 mol/L de

tiosulfato de sódio, sob vigorosa agitação até a coloração da amostra quase desaparecer.

Após a coloração amarelada ter se tornado mais clara, foi adicionado aproximadamente 1 mL de indicador amido e a titulação foi prosseguida até que a fase inferior mudasse de coloração rosada para incolor. Os testes foram realizados em duplicata. Para calcular o índice de iodo na amostra, utilizou-se a equação 5:

$$I.I. = \frac{(PB - A) \cdot M \cdot F \cdot 12,69}{P} \quad (5)$$

Onde:

PB = volume do titulante gasto na prova em branco;

A = volume do titulante gasto pela amostra;

M = Molaridade [0,1 mol/L de tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)];

F = fator de correção 12,69;

P = massa da amostra de óleo em gramas;

3.2.4.10.3 Viscosidade Cinemática

A viscosidade cinemática das amostras de óleo e/ou biodiesel (caso no final da pesquisa chegue-se ao biodiesel de acordo com as normas da ANP) foi determinada com um viscosímetro de Ostwald, marca Cannon-Fenske, sob temperatura constante de 40°C. Inicialmente, cerca de 7 mL de amostra foram adicionados no viscosímetro para determinação do tempo de escoamento desta (em segundos) através de um capilar. Os testes foram realizados em duplicata. E admite-se um erro relativo de 2% nessa metodologia. Após determinação do tempo de escoamento, a viscosidade cinemática foi calculada através da equação 6:

$$Viscosidade(cSt) = T \times C \quad (6)$$

onde:

T = tempo de escoamento indicados no viscosímetro;

C = constante do viscosímetro.

3.2.4.10.4 Massa Específica

A massa específica das amostras foi determinada segundo a norma ASTM D-4052, utilizando-se um densímetro digital da Anton Paar, modelo DMA 35n. A leitura foi realizada diretamente no visor do equipamento a 20°C em g/cm³. Os testes foram feitos em triplicata.

3.2.5 Testes Catalíticos de Bancada

Os catalisadores obtidos foram avaliados nas reações de esterificação e transesterificação dos óleos vegetais em presença de metanol como agente de alcóólise. Inicialmente serão realizados testes catalíticos exploratórios em condições padronizadas, com a finalidade de verificar a esterificação e a transformação do óleo vegetal em biodiesel (ésteres metílicos). Ensaio realizado no IQB/UFAL.

Inicialmente foi determinado que as condições reacionais de temperatura, quantidade de catalisador, relação óleo/álcool e tempo de reação seriam parâmetros brandos de reação.

As condições de síntese do biodiesel foram determinadas a partir de testes preliminares realizados para amostras de ZnAl₂O₄ no Laboratório do IQB da UFAL, considerando a viabilidade industrial dos catalisadores, as condições foram:

a) Reação de esterificação:

Razão molar 1/4 ácido graxo/metanol com 1% de massa do catalisador em relação à massa de ácido graxo.

- Ácido graxo de óleo de soja: 5,0 g
- Álcool metílico: 2,2350 g
- Catalisador: 0,05 g
- Temperatura: 160 °C;
- Tempo: 1h

b) Reação de transesterificação:

Razão molar 1/6 óleo de soja/metanol com 1% de massa do catalisador em relação a massa do óleo de soja.

- Óleo de soja: 10 g
- Álcool metílico: 2,8 ml
- Catalisador: 0,100 g
- Temperatura: 150 °C;
- Tempo: 1 h

3.2.5.1 *Caracterização do Biodiesel*

O produto resultante da reação de transesterificação e esterificação será analisado quanto ao percentual de conversão em ésteres metílicos. Estas análises serão conduzidas em cromatográfico a gás Varian 450c com detector de ionização de chamas, coluna capilar de fase estacionária Varian Ultimetal "Select Biodiesel Glycerides + RG" (15 m x 0,32 mm x 0,45 µm).

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

O produto resultante da reação de esterificação será analisado quanto ao índice de acidez e percentual de conversão (C), de acordo com a equação 5:

$$C(\%) = \left[\frac{IA_i - IA_f}{IA_i} \right] \cdot 100 \quad (7)$$

Em que IA_i e IA_f são os índices de acidez inicial e final, respectivamente. O índice de acidez (mg KOH g⁻¹) será determinado de acordo com metodologia descrita por AOCS (1997a).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

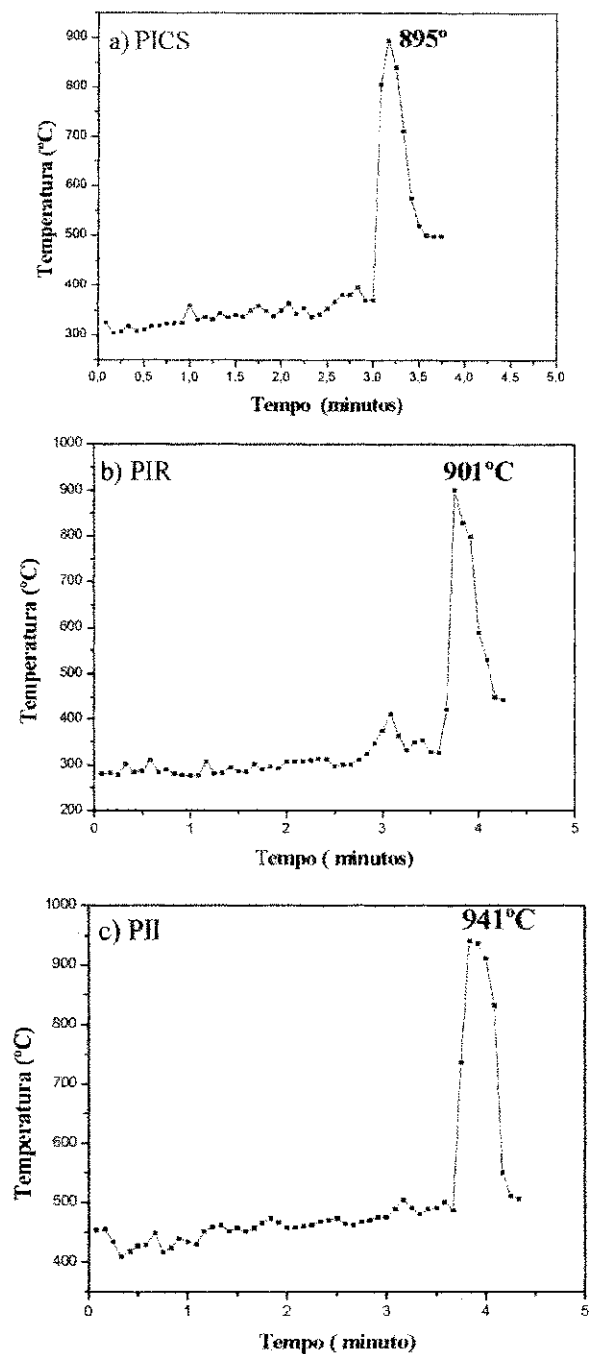
4.1 Aferição da Temperatura e Tempo de Combustão

Nas Figuras 15a, 15b e 15c encontram-se ilustrados o comportamento da temperatura em função do tempo de reação, aferidos durante a síntese das reações de combustão das amostras de ZnAl_2O_4 , sintetizadas pelos procedimentos I e II.

Na amostra codificada por PICS, obtida por meio da reação realizada no cadinho de sílica utilizando o procedimento I (resistência elétrica), observa-se mediante o espectro de temperatura, apresentado na Figura 16a, que no decorrer dos três primeiros minutos de reação a temperatura apresentou baixa oscilação apresentando temperaturas em torno de 350 °C. A partir dos 3 minutos de reação observou-se um aumento brusco de temperatura atingindo o valor máximo de 895 °C em 3,2 minutos de reação, seguindo de uma queda brusca atingindo o valor de 519 °C em 3,5 minutos, onde a reação cessou. O tempo de chama determinado pelo espectro de temperatura foi de 30 segundos.

A amostra codificada por PIR, a qual foi obtida pelo procedimento I, porém utilizando um recipiente codificado por R1900, resultou em um espectro de temperatura no qual a curva oscilou em torno dos 345 °C. A partir dos 3,6 minutos de reação o espectro de temperatura apresentou uma subida brusca da curva onde atingiu um máximo de temperatura de 901 °C aos 3,7 minutos de reação, em seguida a temperatura cai para 450 °C em 4,2 minutos indicando o fim da reação. O tempo de reação determinado pelo espectro da curva de temperatura foi de 35 segundos.

Figura 15 – Comportamento da temperatura em função do tempo de reação durante a síntese do $ZnAl_2O_4$: (a) PICS, (b) PIR e (c) PII.



Fonte: Elaboração do autor.

A amostra codificada por PII, sintetizada usando o aquecimento do forno mufla, observa-se mediante o espectro de temperatura que até 3,6 minutos a reação apresentou baixas oscilações de temperatura com uma média de temperatura de 460 °C. A partir de então se observou uma subida brusca atingindo a temperatura máxima de 941 °C em 3,8 minutos de reação, seguida de uma queda repentina

atingindo o valor de 548 °C em 4,2 minutos de reação. O tempo de chama determinado pelo espectro de temperatura foi de 29 segundos.

De modo geral, comparando o espectro de temperatura obtido para as reações mediante os procedimentos I e II verificou-se que a reação realizada no forno mufla apresentou a maior temperatura de combustão, quando comparada com a síntese conduzida na resistência elétrica, quer seja usando o cadinho de sílica quer seja usando o recipiente codificado R1900. Isto se deve provavelmente a maior uniformidade de aquecimento apresentada pelo forno tipo mufla, pois há indução térmica em torno de todo o cadinho, enquanto que na resistência espiral, a indução térmica se dá apenas pelo contato resistência/cadinho.

A temperatura de combustão depende também da quantidade de gás liberado durante as reações. Pois quanto maior liberação de gás para as vizinhanças ocorre uma maior dissipação de energia, o que favorece a menores temperaturas de reação. Então, isto explica também porque as reações no cadinho de sílica, utilizando um mesmo procedimento, geram menor temperatura, ou seja, neste procedimento a quantidade de gás liberada foi maior e o transporte de calor por convecção e radiação não são atuantes no processo, gerando assim as reações mais longas e com menores temperaturas.

Quanto ao tempo de reação e ao tempo de chama medido pelo espectro os valores foram próximos, porém deve se ressaltar que o forno favoreceu a uma reação um pouco mais rápida e com um menor tempo de chama.

A Tabela 5 apresenta os valores de tempo de chama experimental de combustão aferidos pelo operador manualmente usando o cronômetro digital, para as amostras de $ZnAl_2O_4$ sintetizadas mediante os Procedimentos I* e II (resistência elétrica e forno tipo mufla, respectivamente). O termo *tempo de chama experimental* representa o intervalo de tempo que vai desde o momento em que ocorre a ignição até o momento em que há a extinção da chama. Vale ressaltar que em cada procedimento a reação de combustão foi realizada em triplicata a fim de avaliar a variação do perfil do espectro, mediante os resultados foi constatado que a variação do perfil nas reações em triplicata era muito discreta, podendo ser consideradas equivalentes.

Tabela 5 – Tempo de chama das amostras de $ZnAl_2O_4$ obtidas na resistência elétrica e no forno tipo mufla.

Procedimento	Amostra	Temperatura Máxima de Combustão (°C)	Tempo de Chama Experimental (s)
I*	PICS	895	27
	PIR	901	30
II	PII	941	21

*Com o procedimento I obtém-se duas amostras distintas (PICS = amostra obtida com cadinho de sílica, e PIR = amostra obtida utilizando o recipiente de inox codificado R1900).

Observa-se que a síntese conduzida no forno tipo mufla (Procedimento II) apresentou tempo de chama experimental 22,3% menor, quando comparada com a síntese conduzidas na resistência elétrica, usando o cadinho de sílica (PICS). Quando comparamos a síntese conduzida no forno tipo mufla com a síntese realizada na resistência elétrica utilizando o recipiente codificado R1900 essa diferença foi mais acentuada, cerca de 30% menor. Assim, como constatado a síntese conduzida no forno tipo mufla, devido o aquecimento mais uniforme favoreceu uma maior temperatura de reação, fazendo, portanto, com que a reação ocorra de forma mais rápida (menor tempo de chama).

Constatou-se que os valores referentes ao tempo de chama experimental (aferido pelo operador do cronômetro) e o tempo de chama do perfil de temperatura registrado (dados registrado pelo pirômetro) foram divergentes. Os valores de tempo de chama experimental foram inferiores aos valores de tempo de chama registrado pelo equipamento (Pirômetro), esta constatação foi um indicativo de que a chama de combustão iniciou-se no interior da amostra e só depois de um pequeno intervalo de tempo ficou visível ao olho humano. Contudo, os tempos de chama experimental com os tempos de chama dos perfis de temperatura são em média menores nas reações conduzidas no forno mufla, em comparação com as reações feitas na resistência elétrica, quer seja usando o cadinho de sílica quer seja usando o recipiente R1900.

4.2 Difração de Raios-X (DRX)

Na Figura 16 encontra-se ilustrados as curvas de difração de raios-X das amostras de ZnAl_2O_4 obtidos pelos procedimentos I (amostras PICS, PIR), procedimento II (amostra PII) e procedimento III (amostra PIII), respectivamente.

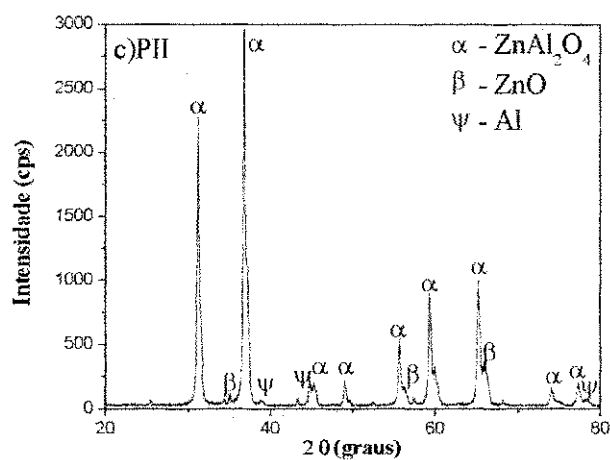
Segundo as curvas de difração de raios-X apresentadas na Figura 16, as amostras de ZnAl_2O_4 obtidos por energia de micro-ondas (PIII) e pela placa cerâmica resistiva utilizando o cadinho de sílica (PICS), apresentam apenas a formação da fase espinélio ZnAl_2O_4 de estrutura cristalina cúbica, identificado pela ficha padrão JCPDS 82-1036. Nas amostras designadas por PICS e PII, traços da fase alumínio foram identificada nas curvas de difração de raios-X, de acordo com a ficha JCPDS 89-2837. Este picos são oriundos do porta amostra, pois a análise destas amostras foram conduzida sob um porta amostra constituído de alumínio. Portanto atribui-se os picos identificados de alumínio ao porta amostra e não a uma segunda fase presente no material.

As amostras sintetizadas pelo forno mufla (PII) e pela placa cerâmica resistiva utilizando o recipiente codificado R1900 (PIR), apresentaram como fase majoritária a estrutura cristalina cúbica do espinélio ZnAl_2O_4 , identificado mediante a ficha padrão JCPDS 82-1036, além de apresentar traços de segunda fase ZnO , identificado mediante a ficha padrão JCPDS 36-1451.

Assim, observa-se que utilizando a ureia como combustível para a obtenção de ZnAl_2O_4 , consegue-se a obtenção do espinélio ZnAl_2O_4 monofásico, apenas utilizando o forno micro-ondas e a placa cerâmica resistiva utilizando o cadinho de sílica como recipiente.

Davar e Salavati-n.(2011), em seu estudo ao utilizarem os mesmo precursores do presente trabalho utilizando a síntese sol-gel modificada mostraram que usando o ácido cítrico como agente quelante, obtiveram a fase majoritária ZnAl_2O_4 e ZnO como fase secundária, calcinando os precursores a $550\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas. Os autores só obtiveram como única fase o ZnAl_2O_4 quando calcinaram os precursores a $600\text{ }^\circ\text{C}$ na ausência de ácido cítrico. Considerando o tempo e energia gastos pelo autor na síntese pela técnica sol-gel, os resultados alcançados neste trabalho evidencia que a técnica de reação de combustão é mais eficaz na obtenção do ZnAl_2O_4 quando comparada a técnica sol-gel.

Figura 16 – Curvas de difração de raios-X das amostras de ZnAl_2O_4 obtidos pelo: a) e b) procedimento I, c) procedimento II e d) procedimento III.



Fonte: Elaboração do autor.

Em vista dos resultados obtidos pode-se afirmar que a forma de aquecimento foi preponderante na formação das fases. A síntese conduzida no forno mufla resultou no aparecimento de traços de segunda fase, bem como a utilização do recipiente codificado R1900, utilizando a placa cerâmica resistiva. Porém, vale também ressaltar, que o recipiente utilizado no procedimento I codificado possibilita a obtenção do produto em bateladas de 10 g, o que vale a pena investigar condições reacionais que possam eliminar a presença do traço da segunda fase ZnO .

Quanto à intensidade e largura dos picos o recipiente e as formas de aquecimento resistência elétrica e forno mufla pouco influenciaram, pois se verifica que as amostras PICS, PIR e PII resultaram em um espectro característico de material bem cristalino, com elevada intensidade dos picos e alargamento dos picos de difração, indicando assim, a característica de um material nanométrico. Porém, quando comparado o tipo de procedimento utilizado, verificou-se que a amostra

sintetizada no forno micro-ondas apresentou o espectro de difração com menor intensidade e com maior largura dos picos, indicando a formação de um material mais nanométrico em comparação com as demais amostras.

Na Figura 17 encontra-se apresentado as curvas de difração de raios-X das amostras de ZnAl_2O_4 sintetizadas pelo procedimento I com recipiente codificado e após impregnação com as fontes de cobre e potássio, respectivamente. Mediante o curvas de difração de raios-x da Figura 17a verifica-se apenas a presença da fase majoritária do espinélio ZnAl_2O_4 , identificado pela ficha padrão JCPDS 82-1036, bem como traços de segunda fase ZnO (ficha padrão JCPDS 36-1451). A fase de óxido de cobre (CuO , não foi observada no espectro de difração da amostra PCU. A ausência da fase CuO no espectro de difração da amostra PCU pode ser reflexo da quantidade de nitrato de cobre insuficiente para a formação de cristais de óxido de cobre com tamanho necessário a difração (essa análise foi realizada com o percentual teórico equivalente a 0,83% de CuO), ou o cobre está presente como uma fase iônica isolada e/ou o cobre está numa fase amorfa isolada.

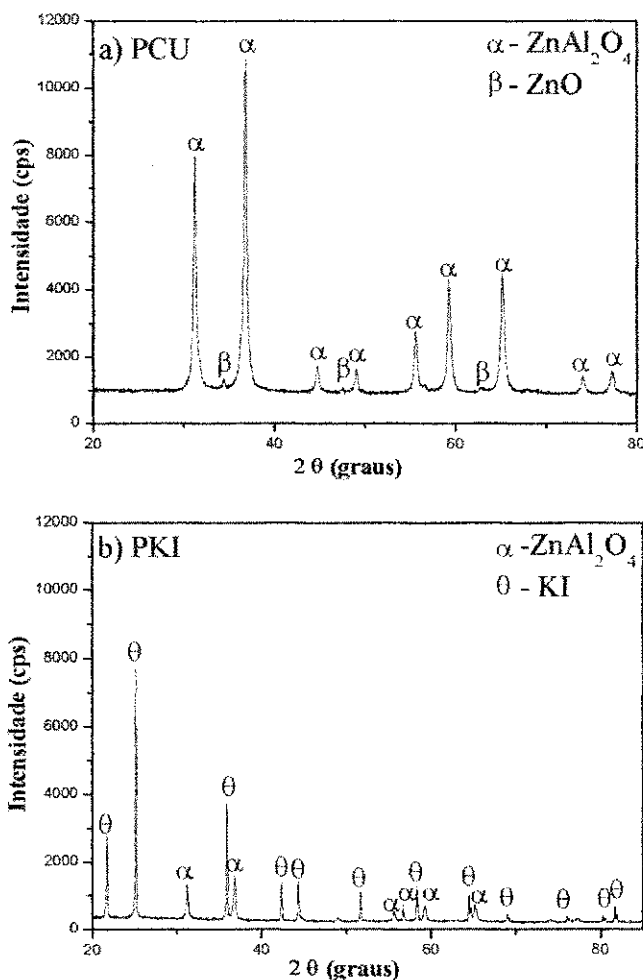
Ferreira et al. (2007) em seus estudos sobre a redução catalítica do óxido de nitrogênio, realizaram o processo de impregnação do cobre sobre o suporte hematita. Os autores relatam que os resultados de difração de raios-X das amostras impregnadas não apresentam os picos característicos da fase com cobre, resultado análogo ao obtido no presente trabalho. Os autores atribuíram a este fenômeno ao fato do cobre está presente como espécies iônicas isoladas ou como uma fase isolada amorfa, ou ainda como uma fase isolada cristalina, presente em pequenas quantidades.

Penget al. (2010), também em seus estudos sobre a hidrogenação de ésteres para álcoois, sintetizaram catalisadores do tipo $\text{Cu-Zn/Al}_2\text{O}_3$ pelo método de coprecipitação relataram que no espectro de difração de raios-X das amostras avaliadas não foi observado picos característicos da fase CuO . Os autores atribuíam o fenômeno ao fato de que a fase CuO estaria presente, devido as condições de síntese, entretanto estaria muito dispersa, impossibilitando a difração.

As curvas de difração de raios-X da Figura 17b ilustra o espectro de difração da amostra impregnada com o iodeto de potássio (amostra PKI). O resultado alusivo a amostra PKI apresentou picos bem finos e intensos característica de material cristalino. A mostra PKI apresentou como fase principal o iodeto de potássio (KI), identificado pela ficha padrão JCPDS 73-0382, tendo como fase secundária o

ZnAl_2O_4 (ficha padrão JCPDS 82-1036). O KI como fase principal na amostra PKI pode ser atribuído ao fato de que 57,9% da amostra era constituída de KI que após calcinação a 600°C adsorveu fisicamente ao suporte ZnAl_2O_4 .

Figura 17 – Curvas de difração de raios-X das amostras de ZnAl_2O_4 impregnado: a) PCU e b) PKI.



Fonte: Elaboração do autor.

O resultado observado para a amostra impregnada com iodeto de potássio foi o oposto do observado para a amostra impregnada com a fonte de cobre, no que tange a formação da fase composta pelo agente promotor. O resultado da amostra PKI, ilustrado na Figura 17b, mostra que o processo de impregnação foi eficiente na adsorção do iodeto de potássio ao suporte ZnAl_2O_4 . Os resultados apresentados pelas curvas de difração de raios-X da amostra PKI mostram picos intensos e bem definidos.

A calcinação das amostras após o processo de impregnação via úmida pode acarretar, em muitos casos, a formação de uma fase na forma de óxido. Entretanto,

a formação de óxidos com a calcinação não é na maioria dos casos influenciada pelo tipo de precursor usado e pela disponibilidade de oxigênio do ambiente de calcinação. Galvão et al. (2011), quando avaliaram a impregnação do iodeto de potássio aos suportes peneiras moleculares mesoporosas (SBA-15 e MCM-41) utilizando o método via úmida, seguido de calcinação a 500°C com fluxo de ar, mostraram que nessas condições certa quantidade do KI utilizado no processo foi convertido em óxido de potássio (K_2O), entretanto os curvas de difração de raios-X mostraram que esse fenômeno ocorreu apenas para o suporte peneira molecular SBA-15 e para a peneira molecular MCM-41 o mesmo fenômeno não ocorreu.

A Tabela 6 apresenta os valores de tamanho de cristalito referentes ao pico de maior intensidade (311) da fase cristalina de $ZnAl_2O_4$ calculados a partir da equação de Scherrer. Os tamanho de cristalito para os demais picos característicos do $ZnAl_2O_4$ estão relatados no Apêndice D.

Tabela 6 – Tamanho de cristalito (Tc) das amostras de $ZnAl_2O_4$ sintetizadas pelos três procedimentos e das amostras impregnadas.

Amostra	Tc (nm)
PICS	27
PIR	33
PII	35
PIII	16
PCU	39
PKI	41

Para as amostras sintetizadas pelo procedimento I (PIR e PICS) observou-se uma diferença de 18,1% no tamanho de cristalito quando se utiliza de recipientes distintos (cadinho de sílica e recipiente codificado R1900). Considerando que em ambas as reações são utilizados os mesmos reagentes nas mesmas proporções, que as reações foram realizadas sob a mesma fonte de aquecimento e que as condições do ambiente (pressão atmosférica, reação em capela sob exaustão) foram as mesmas, pode-se atribuir tal diferença nos resultados a dois fatores:

natureza do recipiente (tamanho e tipo de material) e a quantidade de massa de reagentes utilizada.

No recipiente R1900 a quantidade de massa utilizada é cinco vezes maior que a quantidade de massa de reagentes utilizando no cadinho de sílica. Desta forma podemos supor que no recipiente R1900, o tempo necessário para promover a elevação da temperatura de toda a massa de reagentes é muito maior. Outro aspecto relacionado à quantidade de massa de reagente é que mais massa de reagente implica em maior liberação de gás durante a combustão e consequentemente maior convecção de calor dentro da amostra. Quanto à natureza do recipiente, o recipiente R1900 (processo de patente em andamento) pode-se dizer que o tipo de material o qual é fabricado tem uma condutividade térmica maior que o cadinho de sílica vítrea, tendo assim uma condução de calor mais rápida através do seu material.

O tamanho de cristalito observado para a amostra PII, sintetizada no forno mufla foi 23; 6 e 54% superior ao tamanho de cristalito obtido para as amostras PICS, PIR e PIII, respectivamente. Isto está relacionado a maior temperatura de combustão alcançada durante a síntese e a uniformidade do aquecimento fornecido pelo forno mufla, em relação aos demais tipo de aquecimento utilizados (resistência espiral e forno micro-ondas).

No caso da amostra sintetizada no forno micro-ondas, a qual resultou no menor tamanho de cristalito e o maior alargamento dos picos de difração sugerem que o material não recebeu energia necessária para crescimento acentuado dos cristais, o que sugere que a combustão realizada no forno micro-ondas gera uma menor temperatura de combustão na reação. Isto ocorre, pois no micro-ondas o transporte de calor é mais efetivo por radiação, porém os outros tipos de transporte condução e convecção também são atuantes, em intensidade bem menor. Entretanto, a síntese é conduzida no ambiente fechado, o que dificulta a saída dos gases de combustão, o que interfere na disponibilidade de oxigênio atmosférico presente no meio, o que favorece a uma menor temperatura de combustão.

Os resultados obtidos neste trabalho para a amostra obtida sob aquecimento no forno micro-ondas foram de comportamento semelhante ao reportado por Vieira (2009), quando estudou a síntese de ferritas Ni-Zn em forno micro-ondas. A autora reportou a pronunciada presença de fase com comportamento amorfo, associado a fase cristalina da ferrita Ni-Zn. Este fato foi atribuído ao fenômeno de que o calor

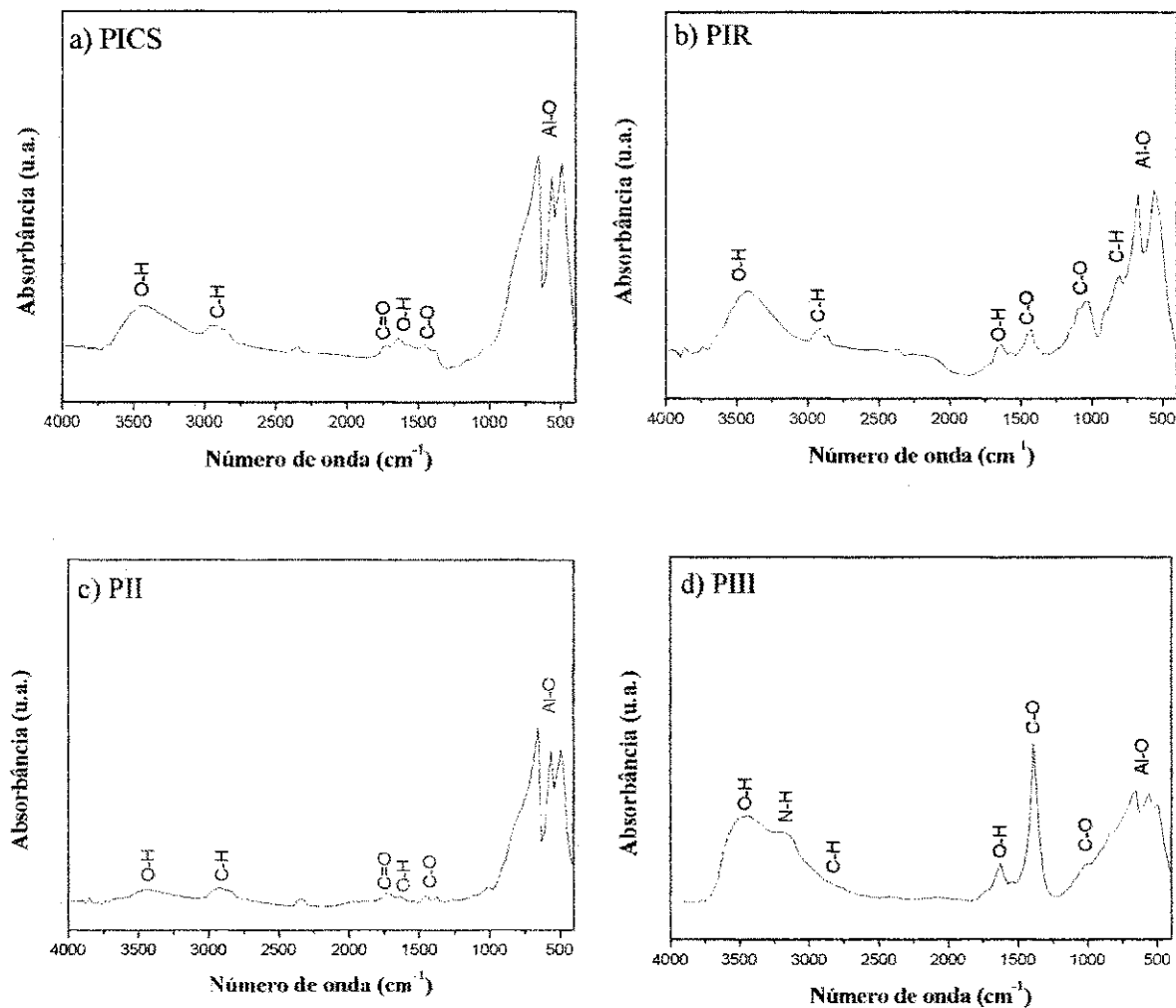
fornecido pelo forno micro-ondas não foi suficiente para o crescimento acentuado dos cristais, o que sugere uma temperatura de combustão pouco elevada. Quanto às amostras impregnadas, PCU e PKI, pode-se observar que apresentaram tamanho de cristalito 15,3 e 19,5% maior que a amostra não impregnada (PIR), respectivamente. Este corrobora a eficiência do processo de impregnação, uma vez que as amostras, após impregnação, adsorvem na superfície dos poros do suporte minimizando a energia de superfície, o que ocasiona um aumento no tamanho do cristal e da partícula.

4.3 Espectrometria na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Na Figura 18 encontra-se ilustrado o espectro vibracional na região do infravermelho, na faixa de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$, das amostras de ZnAl_2O_4 obtidas por reação de combustão usando como fonte de aquecimento externo a resistência elétrica (procedimento I), forno tipo mufla (procedimento II) e forno micro-ondas (procedimento III). Pode-se notar que mesmo variando a forma de aquecimento externo (resistência elétrica, forno tipo mufla e forno micro-ondas) para obtenção do espinélio ZnAl_2O_4 , todos apresentaram espectros de FTIR bem similares. As bandas de baixa energia ($400 - 1000 \text{ cm}^{-1}$) estão relacionadas às vibrações de estiramento (picos de aproximadamente 655 e 570 cm^{-1}) e às vibrações de flexão (pico a 500 cm^{-1}) do grupo Al-O de coordenação octaédrica (AlO_6). De acordo com Preudhomme e Tarte (1971), citado por Staszak, Zawadzki e Okal (2010), estas bandas são características da estrutura do espinélio aluminato de zinco (ZnAl_2O_4).

A banda larga em torno de 3440 cm^{-1} corresponde às vibrações dos grupos $\nu(\text{O-H})$, dos grupos hidroxilas livres ou ligadas a hidrogênio, resultante da água fisicamente adsorvida, e uma típica banda de absorção a 1628 cm^{-1} atribuída à vibração de deformação das moléculas de água interlamelares. Este efeito foi relatado por Staszak, Zawadzki e Okal, (2010) quando estudaram a síntese do ZnAl_2O_4 nanométrico. Estas bandas estão potencialmente presentes como resultado do uso de KBr higroscópico durante a preparação das amostras para a análise de infravermelho segundo. Este comportamento foi relatado por Zawadzki et al. (2009) quando estudaram a ação do espinélio aluminato de zinco contendo cobre para oxidação de fuligem.

Figura 18 – Espectros na região do infravermelho referente as amostra de $ZnAl_2O_4$ obtida pelo: a) e b) procedimento I, c) procedimento II e d) procedimento III.



Fonte: Elaboração do autor.

Pode-se observar que a banda atribuída à água é mais intensa e larga na amostra PIII (sintetizada no forno micro-ondas), essa intensidade maior em comparação as demais amostras pode ser atribuída à adsorção física da água em maior concentração na amostra, como se pode observar nos resultados de termogravimetria.

Os espectros de FTIR também mostram bandas na faixa de 957 a 1290 cm^{-1} e de 1350 a 1550 cm^{-1} que se devem aos modos de vibrações dos grupos residuais de compostos orgânicos, que podem ser atribuídos a carbonatos (CO_3^{2-}) ou carboxilatos ($-COO^-$). O aparecimento dessas bandas características também foi relado por Zawadzki et al.,(2009) quando estudaram a ação do espinélio aluminato de zinco contendo cobre para oxidação de fuligem. As bandas em torno de 2925 cm^{-1} e na faixa de 670 a 900 cm^{-1} estão relacionadas às vibrações de estiramento do

grupo C-H, enquanto que a banda por volta de 1735 cm^{-1} corresponde a vibrações do grupo C=O, onde possivelmente como resultado do método de síntese. Manzi-nshuti, Hossenlopp e Wilkie (2008) em seus estudos sobre a preparação de hidróxidos duplos de zinco e alumínio para uso como retardante de fogo, relatam o aparecimento destas bandas características.

Na amostra PIII (Figura 18d) também houve a contribuição do grupo $-\text{NH}_2$ para uma banda próxima a 3180 cm^{-1} , a qual está sobreposta pela banda de vibração de estiramento do grupo O-H. Phan e Jones (2006) em seus estudos sobre a preparação de nanopartículas magnéticas funcionalizadas, observaram o aparecimento destas bandas características. Tal contribuição do grupo $-\text{NH}_2$ podemos atribuir a resíduos presentes no forno micro-ondas, oriundo dos gases liberados durante a reação, os quais devido ao ambiente do micro-ondas podem adsorver-se na amostra.

Com base nos espectros avaliados podemos observar que às vibrações de flexão (pico a 500 cm^{-1}) do grupo Al-O de coordenação octaédrica (AlO_6) são mais acentuadas nos espectros das amostras PICS, PIR e PII, respectivamente. Que podemos atribuir as elevadas temperaturas de reação atingidas pela resistência elétrica e pelo forno mufla. Esta relação de elevadas temperaturas e o aparecimento acentuado dessas bandas foi avaliado por Duan et al. (2005) citado por Staszak, Zawadzki e Okal (2010).

4.4 Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX)

O espinélio ZnAl_2O_4 , teoricamente é composto por 1 mol de ZnO e 1 mol de Al_2O_3 . Usando a massa molecular de cada elemento temos que 1 mol do espinélio ZnAl_2O_4 possui 44,38% de ZnO e 55,61% de Al_2O_3 , respectivamente. A partir destes cálculos, constatou-se que a alumina se encontra em maior quantidade em relação ao óxido de zinco na composição estudada. Os cálculos encontram-se detalhadamente dispostos no Apêndice C e descrição dos teores de elementos presentes nos precursores utilizados e seu grau de pureza encontra-se no Anexo II.

A Tabela 7 mostra os percentuais de óxidos presentes nas amostras de ZnAl_2O_4 sintetizado pelos procedimentos I, II e III e das amostras impregnadas. Os resultados mostram que os percentuais experimentais dos óxidos de zinco (ZnO) e óxido de alumínio Al_2O_3 contidos nas amostras, apresentaram valores próximos aos

obtidos teoricamente, indicando que a reação manteve-se próxima a estequiometria prevista teoricamente para os óxidos.

Para a reação conduzida no forno mufla o valor da percentagem do óxido de zinco (ZnO) foi 13,63% menor que o valor teórico. Em comparação, a percentagem deste óxido na amostra sintetizada pela resistência elétrica foi muito próxima do valor teórico divergindo apenas em 2,25%. A diferença maior no percentual do óxido de zinco (ZnO) na amostra sintetizada no forno tipo mufla em comparação com o percentual de óxido de zinco (ZnO) na amostra sintetizada na resistência elétrica é justificável devido as reações de combustão atingirem temperaturas mais elevadas no forno mufla (ver Figura 15c), infligindo assim uma maior volatilização do zinco (Zn) em amostras sintetizadas no forno mufla.

Tabela 7 – Valores percentuais de óxidos presentes nas amostras.

Amostra	ZnO (%)	Al ₂ O ₃ (%)	*Impurezas (%)	K ₂ O (%)	CuO (%)
Teórico	44,38	55,61	-----	-----	-----
PICS	43,16	56,49	0,15	-----	-----
PIR	43,09	55,42	1,43	-----	-----
PII	38,33	60,09	0,11	-----	-----
PIII	39,87	58,93	0,10	-----	-----
PCU	44,72	52,99	1,29	-----	0,82
PKI	29,79	47,57	0,19	22,43	-----

*Impurezas: BaO, MgO, Fe₂O₃, SiO₂, Cr₂O₃, NiO.

Os percentuais de óxido de alumínio (Al₂O₃) presentes nas amostras sintetizadas na resistência elétrica (PICS) e no forno micro-ondas (PIII) foram muito próximos do valor teórico sendo maior apenas 1,55% e 5,63%, respectivamente. Os valores apresentados pelas amostras designadas por PIR e PICS diferiram muito pouco sendo considerados equivalentes, assim pode-se afirmar que o tipo de recipiente usado na reação de combustão, neste caso, não interferiu de forma acentuada na formação do óxido em particular.

Em geral, os resultados obtidos pela análise de fluorescência de raios-X mostram que os percentuais de óxidos presentes nas amostras sintetizadas, divergem do percentual teórico calculado. Essa diferença foi observada, de forma mais acentuada, na amostra impregnada com potássio (PKI), onde os percentuais de óxido de zinco e óxido de alumínio são 32,8% e 14,4% menores que os percentuais teóricos calculados, respectivamente.

Essa aparente disparidade dos dados obtidos com a análise dos dados calculados teoricamente podem ser um reflexo das características do tipo de análise efetuada. A análise de fluorescência de raios-X por energia dispersiva realizada no presente trabalho, é uma análise semiquantitativa, onde uma amostra do material a ser analisado é confeccionado sob um molde circular com diâmetro de 20 mm formando uma pastilha de mesmo diâmetro. A pastilha (corpo de prova) é então submetido à análise de fluorescência de raios-X a qual gera resultados que relacionam percentuais de óxidos presentes com a quantidade total de material contido no corpo de prova.

Assim, a diminuição acentuada dos percentuais de óxidos de zinco e alumínio presentes na amostra PKI é devido a incorporação do iodeto de potássio ao suporte, que promove uma diminuição percentual dos óxidos em relação a quantidade de material total do corpo de prova.

A concentração de óxido de cobre (CuO) presente na amostras designada PCU mostra que o processo de impregnação foi eficiente, uma vez que para essa análise foi realizada uma impregnação com uma carga da fonte de cobre equivalente a 0,81% de CuO teórico.

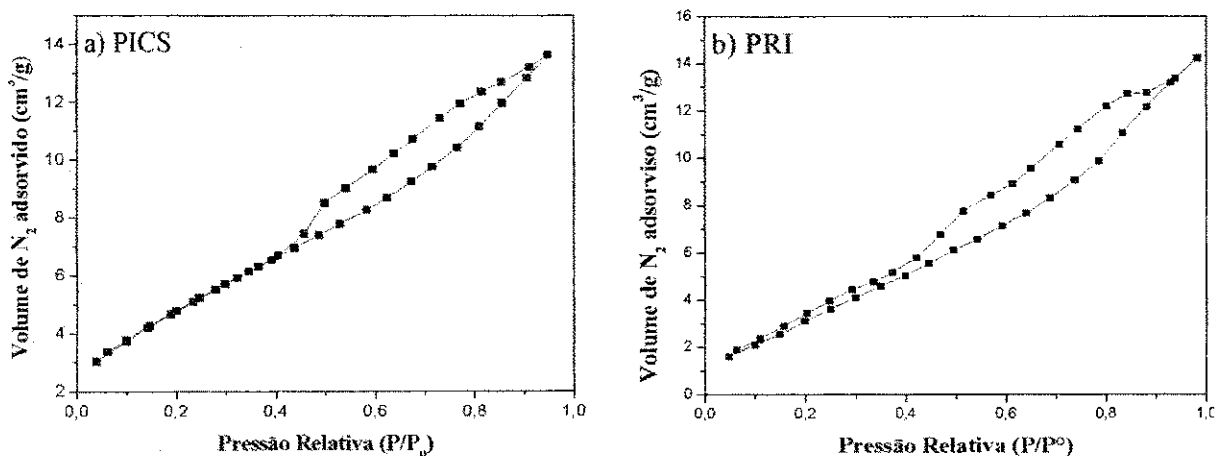
A concentração de potássio presente no suporte mostra que o processo de impregnação foi efetivo para a amostra designada por PKI. O percentual de potássio obtidos nos resultados da análise foi cerca de 61,3% menor que o percentual de carga teórico utilizado (57,9%) na preparação da amostra. Essa diferença na concentração de potássio utilizado e a concentração identificada pela análise podem ser atribuídas à perda da massa de iodeto de potássio pela evaporação do solvente durante a fase de secagem a qual antecede a calcinação da amostra. Para o processo de secagem da amostra não se adotou uma rampa de temperatura, sendo a amostra conduzida a estufa pré-aquecida a 110 °C. Nesse ambiente foi observado que após as 8 horas de secagem uma parte da massa de iodeto de potássio se desprendia da massa de catalisador ficando confinada nas bordas do cadinho. Esse acontecimento pode ter sido um fator determinante na diminuição da concentração de potássio presente no resultado da amostra.

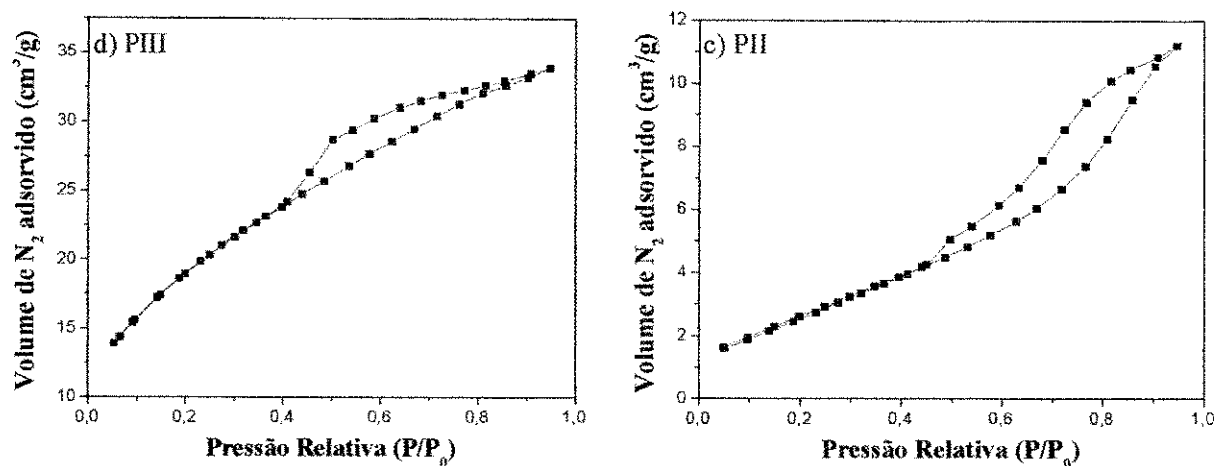
4.5 Análise Textural

Na Figura 19 encontra-se apresentado as isotermas de adsorção/dessorção de N_2 como resultado da caracterização textural das amostras de $ZnAl_2O_4$ obtidas por meio dos procedimentos I, II e III.

De acordo com a classificação da IUPAC (IUPAC, 1976), as amostras PICS, PRI, PII e PIII apresentam um espectro de isoterma com uma geometria similar a do tipo II, material com característica macroporosa ou não poroso. Entretanto, todas as amostras apresentaram em seu perfil de adsorção/dessorção de N_2 o fenômeno de histerese. Segundo Figueiredo e Ribeiro (1987) o fenômeno de histerese resulta da diferença entre o mecanismo de condensação e evaporação do gás adsorvido, este fenômeno está associado a condensação capilar em estruturas mesoporosas (poros variando de 10-250 Å). Resultado similar aos obtidos no presente trabalho, foi alcançado por Costa et al. (2006b) quando sintetizaram o aluminato de zinco via reação de combustão. Com relação à histerese, as amostras PICS, PIR, PII e PIII apresentam loop de histerese do tipo H2, típica de uma morfologia irregular do tipo "garrafa" mesclado com histerese tipo H3 (poros apresentando formato de cunhas, cone e/ou placas paralelas) (GREGG e SING, 1982).

Figura 19 – Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio do pó de $ZnAl_2O_4$ obtido pelo: a) e b) procedimento I, c) procedimento II, e d) procedimento III





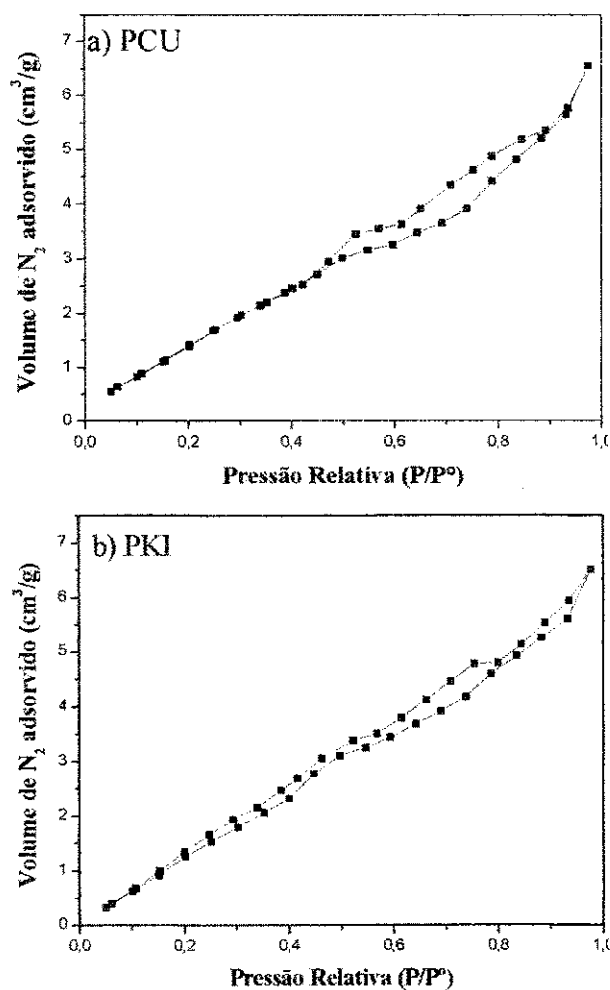
Fonte: Elaboração do autor.

Assim, observou-se que apesar de mudar a forma de aquecimento para obtenção do ZnAl₂O₄, comportamento semelhante na curva de adsorção/dessorção foi observado, ou seja, espectro de isoterma e histerese com característica estrutural mesoporosa. Desta forma, observando-se as Figuras 19a, 19b e 19c, vê-se que a forma de aquecimento externo para a obtenção da amostra de aluminato de zinco alterou de maneira muito discreta a forma da isoterma de adsorção/dessorção de N₂ da amostra obtida. A consequência desta discreta alteração foi uma desprezível alteração na estrutura dos poros, os quais apresentam uma morfologia ligeiramente distinta, mas podem ser considerados estruturalmente semelhantes nos três procedimentos de síntese, I, II e III.

Na Figura 20 encontra-se apresentado as isotermas de adsorção/dessorção de N₂ como resultado da caracterização textural das amostras impregnadas, PCU e PKI. A respeito das amostras impregnadas os resultados mostraram que as amostras apresentam uma geometria de isoterma similar a do tipo II (característica de material não poroso ou macroporoso). A amostra designada PCU apresentou uma isoterma com histerese mais aberta com geometria similar a de histerese do tipo H4, típica de poros com uma morfologia do tipo de fenda. A amostra designada PKI apresenta uma isoterma com histerese mais estreita que as demais, com geometria similar a do tipo H4, típica de poros com uma morfologia do tipo fenda. Esse comportamento é normalmente encontrado em materiais constituídos de agregados ou aglomerados de partículas com poros formando fendas nestes agregados, com tamanhos uniformes ou não (LEOFANTI et al. 1998).

Soetaredjo et al. (2011) pesquisaram sobre o uso do catalisador bentonita impregnada com hidróxido de potássio para uso na transesterificação do óleo de palma. Os resultados alcançados pelos autores revelaram que à medida que a carga de hidróxido de potássio aumentava menor era a área superficial do catalisador e o fenômeno de histerese presente no catalisador tendiam a desaparecer. As isotermas compostas pelas linhas de adsorção e dessorção do gás usado tendiam a sobreposição das mesmas. Fenômeno semelhante pode ser observado no presente trabalho quando comparamos a isoterma da amostra designada PIR (amostra como sintetizada) com a isoterma da amostra designada PKI (amostra PIR após ser impregnada com a carga de iodeto de potássio).

Figura 20 – Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio do $ZnAl_2O_4$ obtido no recipiente codificado (amostra PIR) após impregnação: a) amostra impregnada PCU, e b) amostra impregnada PKI.



Fonte: Elaboração do autor.

Na Tabela 8 se encontra os valores de área superficial específica (S_{BET}), raio de poro (R_p), tamanho de partícula (T_p) volume de poro (V_p) para as amostras de $ZnAl_2O_4$ obtidas pelos procedimentos I, II e III, bem como para as amostras impregnadas, PCU e PKI. Os dados apresentados na Tabela 8 mostram que a maior área superficial específica foi obtida pela amostra sintetizada usando o forno micro-ondas (PIII) 73,9 e 84,9% maior que a área obtida nas amostras sintetizadas na resistência elétrica (PICS) e forno mufla, respectivamente.

Os resultados de tamanho de partícula evidenciam que a amostra sintetizada no forno mufla apresentou tamanho de partícula 42,38 e 85,43% maior que nas amostras sintetizadas na resistência elétrica e no forno micro-ondas, respectivamente. Os resultados de maior tamanho de partícula atribuído a amostra sintetizada no forno mufla é devido ao fato supramencionado de que no forno mufla a reação atinge elevadas temperaturas de reação fornecendo a energia necessária para o crescimento dos cristais, proporcionando assim um maior tamanho de partícula e conseqüentemente uma menor área superficial. Resultado inversamente proporcional observa-se no comportamento da amostra sintetizada no forno micro-ondas.

Tabela 8 – Área superficial específica (S_{BET}), tamanho de partícula (T_p), raio de poro (R_p) e volume de poro (V_p) das amostras de $ZnAl_2O_4$ obtidas: procedimento I, II e III e as amostras impregnadas.

Amostras	S_{BET} (m^2/g)	* T_p (nm)	R_p (Å)	V_p (cm^3/g)	T_p/T_c
PICS	14,9	87	19,2	0,014	3,2
PIR	14,8	86	17,8	0,021	2,6
PII	8,6	151	19,0	0,014	4,3
PIII	57,3	22	17,3	0,024	1,3
PCU	5,5	184	17,9	0,009	2,7
PKI	5,5	183	17,6	0,009	1,8

*Calculados a partir de dados da área superficial

Os dados mostram ainda que o resultado da relação tamanho de partícula/tamanho de cristalito (T_p/T_c) foi superior a unidade (1), evidenciando que todas as amostras são policristalinas (presença de mais de um cristal por partícula).

Lima (2007) sintetizou aluminato de zinco por reação de combustão em solução usando chapa resistiva como fonte de aquecimento. O autor variou a quantidade de combustível na síntese e os resultados mostraram que para todas as variações da quantidade de combustível o tamanho de área superficial em média

das partículas ficou em torno de $24,4 \text{ m}^2/\text{g}$, valor muito inferior ao alcançado pelo presente estudo quando sintetizado o aluminato de zinco por reação de combustão utilizando o forno micro-ondas como fonte de aquecimento.

Dalt (2008), sintetizou o espinélio MgFe_2O_4 nanoestruturado através da reação de combustão em solução utilizando o forno tipo mufla como fonte de aquecimento. O autor variou os parâmetros proporção molar de combustível e temperatura do forno e os resultados mostraram que obtiveram áreas superficiais específica entre $4,16 \text{ m}^2/\text{g}$ e $51,54 \text{ m}^2/\text{g}$, resultados similares aos obtidos no presente trabalho.

Pode-se observar mediante os resultados da Tabela 8 que variando a forma de aquecimento promoveu uma pequena mudança na morfologia das amostras. A amostra sintetizada no forno micro-ondas (PIII) apresentou, dentre todas, a maior área superficial e o maior volume de poros.

Os resultados obtidos com a análise textural das amostras impregnadas, designadas por PCU e PKI, apresentam as menores áreas superficiais cerca de 62,8% menor quando comparado com a amostra PIR. Isto indica que a adição de um agente promotor ao suporte catalítico, através do processo de impregnação, aumenta o tamanho de partícula da amostra devido a adsorção na superfície dos poros, e como consequência deste aumento tem-se uma diminuição na área superficial específica, com uma redução no volume dos poros, como se pode observar nos resultados apresentados na Tabela 8. Os valores de área superficial específica, volume de poros, tamanho de partícula e raio de poros obtidos com a análise textural das amostras impregnadas são praticamente equivalentes. Vale ressaltar que embora a amostra impregnada com cobre tenha recebido menos de 1% de carga e a amostra impregnada com potássio tenha recebido 57,9% de carga, os dados de análise textural mostram que a morfologia apresentada por estas amostras são praticamente equivalentes.

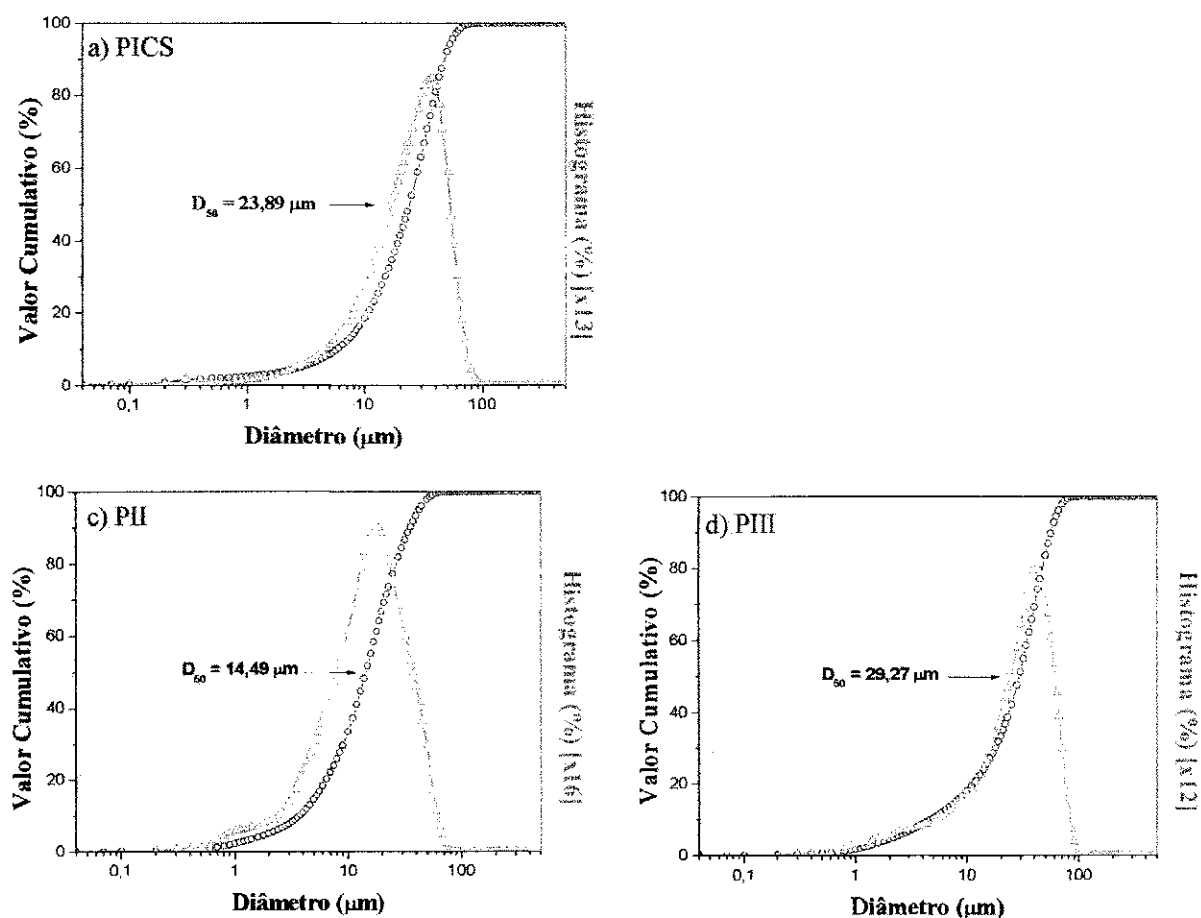
Salinas, Guerrero e Araya (2010) em seus estudos sobre a transesterificação do óleo de canola, impregnaram o óxido de titânio com potássio utilizando como fonte do metal o nitrato de potássio. Os resultados atingidos pelos autores revelaram que à medida que aumentaram a concentração da fonte de potássio menor foi o valor da área superficial atingida, variando de $77 \text{ m}^2/\text{g}$ quando utilizaram 1% da fonte do metal até $3 \text{ m}^2/\text{g}$ quando utilizaram 30% da fonte de potássio. Estes resultados

são coerentes com os resultados relatados neste trabalho para ambas as impregnações com o CuO e o KI no suporte de $ZnAl_2O_4$.

4.6 Distribuição Granulométrica

Na Figura 21 encontra-se ilustrado a curva dos valores de diâmetro esférico equivalente de aglomerados em função da massa cumulativa para as amostras de $ZnAl_2O_4$ obtidas pelos procedimentos I, II e III.

Figura 21 – Distribuição granulométrica das amostras de $ZnAl_2O_4$ obtidas pelos: a) e b) Procedimento I, c) Procedimento II e d) Procedimento III.



Fonte: Elaboração do autor.

Observa-se que a curva referente à amostra PICS a distribuição é assimétrica e monomodal, com população preponderante de aglomerados com diâmetro de 34 µm e com diâmetro mediano $D(50)$ de 24 µm. Para a amostra PIR (Figura 21b) observa-se um comportamento semelhante ao da amostra PICS, entretanto com

uma maior simetria e, portanto com uma distribuição mais estreita de aglomerados, bem como um diâmetro mediano (D_{50}) maior, cerca de 36 μm . A população preponderante de aglomerando tem diâmetro na faixa de 50 μm .

Os resultados para a amostra PII (Figura 21c) mostram que foi obtida uma curva de distribuição de aglomerados mais larga que as demais amostras, com uma distribuição bimodal e assimétrica, cujo tamanho mediano de aglomerados (D_{50}) foi de 14 μm . Contudo, mesmo o resultado da referida amostra apresentando comportamento bimodal, observa-se que a moda preponderante está localizada na população com diâmetro 18 μm , com a segunda moda apresentando uma população discreta com aglomerados de diâmetro igual a 0,9 μm .

Na amostra PIII observa-se (Figura 21d) que a curva de distribuição de aglomerados apresenta uma distribuição bimodal e assimétrica, com tamanho mediano de aglomerados (D_{50}) de 29 μm . Na amostra PIII a moda mais acentuada encontra-se na população de aglomerados com diâmetro de 41 μm , por conseguinte observamos uma segunda moda muito discreta com uma população de aglomerados com diâmetro de 2 μm .

Pode-se observar ainda que de acordo com o histograma da amostra PIII (Figura 21d) a distribuição de aglomerados é mais homogênea devido a apresentar um histograma mais estreito que os demais.

Desta forma, observa-se que, mudando a forma de aquecimento externo para a obtenção das amostras de aluminato de zinco, um comportamento distinto na distribuição de aglomerados foi observado. Esse comportamento distinto reflete-se na largura e simetria do histograma, na quantidade de populações de aglomerados com mesmo diâmetro (moda) e na intensidade do pico do histograma (volume cumulativo).

Os melhores resultados quanto a distribuição uniforme de aglomerados dentre todas as amostras, a que apresenta maior faixa de aglomerados com mesmo diâmetro, foi a amostra sintetizada no forno tipo mufla (procedimento II), isto fica evidenciado pela maior largura de seu histograma.

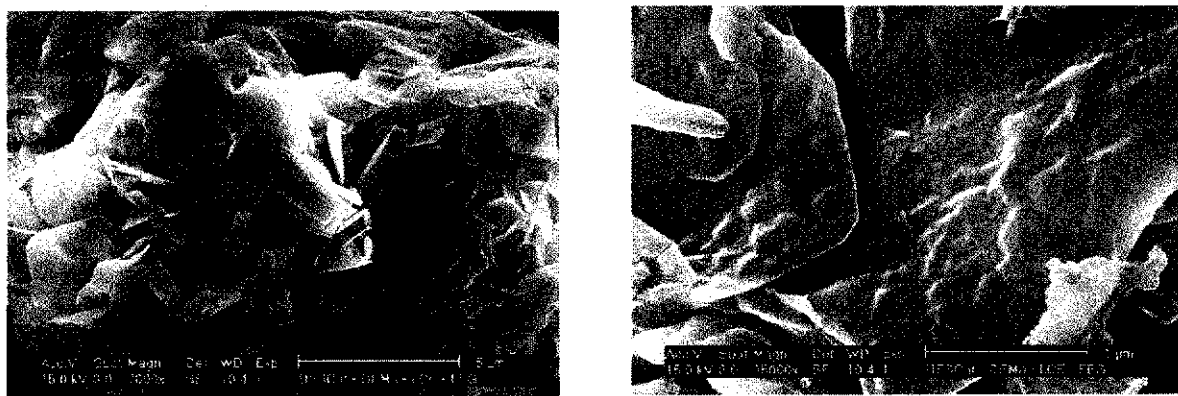
4.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As Figuras 22, 23, 24 e 25 ilustram a morfologia das amostras de ZnAl_2O_4 obtidas pelo procedimento I, II e III, bem como das amostras impregnadas, a partir da microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Através da análise das Figuras 22a e 22b (amostra PICS), observa-se a formação de aglomerados na forma de blocos e placas delgadas irregulares com aspecto rígido, com tamanho médio superiores a $15 \mu\text{m}$ (constituído de partículas pré-sinterizadas sem porosidade interpartícula), Figura 22b. Observa-se também a ausência da formação de dos poros originados pela difícil liberação dos gases de combustão.

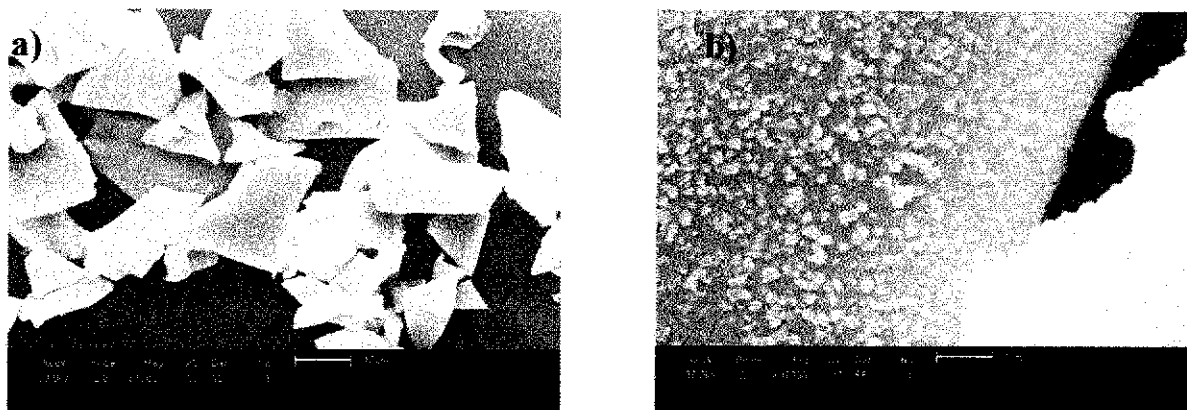
As micrografias da amostra PIR (Figuras 23a e 23b) mostram que a amostra é constituída de aglomerados na forma de placas irregulares com diâmetros aproximados entre 15 e $20 \mu\text{m}$ e uma distribuição no tamanho uniforme (Figura 23a). Pode-se observar mediante a Figura 23b, que o aglomerado é formado por partículas menores que estão aglomeradas entre si por forças fortes.

Figura 22 – Micrografias obtida por microscopia eletrônica de varredura da amostra de ZnAl_2O_4 obtida pelo procedimento I (amostra PICS): (a) aumento 7k e (b) aumento 35k.



Fonte: Elaboração do autor.

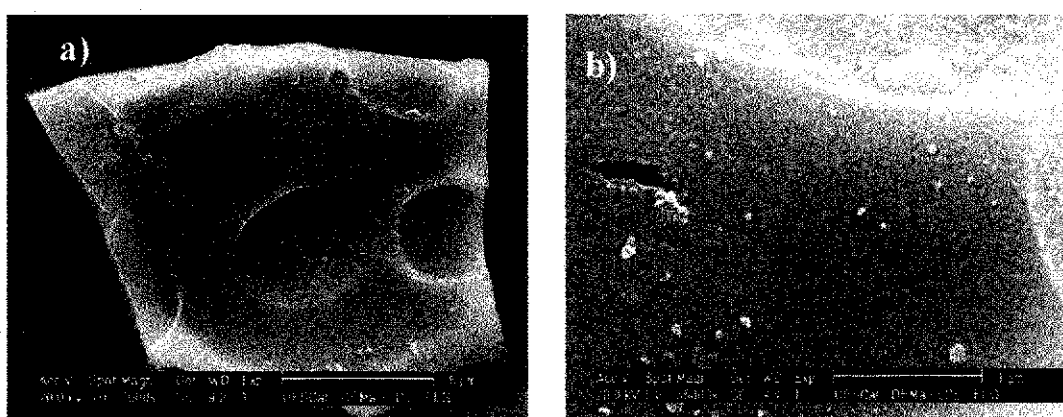
Figura 23 – Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura da amostra de $ZnAl_2O_4$ obtida pelo procedimento I (amostra PIR): (a) aumento 1k e (b) aumento 10k.



Fonte: Elaboração do autor.

Os resultados da amostra designada PII (Figuras 24a e 24b), observa-se a formação de aglomerados na forma de blocos rígidos irregulares de quase 10 μm de diâmetro. A Figura 24b, mostra que apesar do aspecto rígido, a amostra PII demonstra ser constituída por partículas finas interligadas, com a presença de poros na forma de fendas menores que 1 μm .

Figura 24 – Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura da amostra de $ZnAl_2O_4$ obtida pelo procedimento II: (a) aumento 7k e (b) aumento 35k.

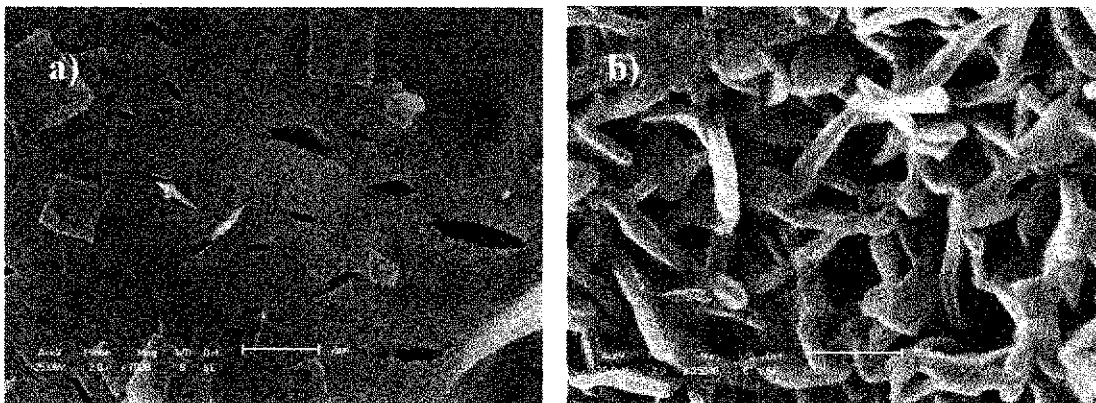


Fonte: Elaboração do autor.

A respeito da amostra PIII a análise das Figuras 25a e 25b, observou-se a formação de aglomerados na forma de plaquetas emaranhadas irregulares com aspecto rígido (sinterizadas), com larga distribuição de tamanho, 10 μm em média. Além disso, a amostra PIII também apresentou a formação de poros grandes na

forma de trincas, que provavelmente foram causados pela difícil liberação dos gases. Esses poros grandes em forma de trincas na amostra PIII, pode ter sido responsável por conferir a esta amostra o maior volume de poros dentre todas as amostras analisadas, como podemos observar os resultados de análise textural.

Figura 25 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da amostra de $ZnAl_2O_4$ obtida pelo procedimento III: (a) aumento de 7k e (b) aumento de 35k.

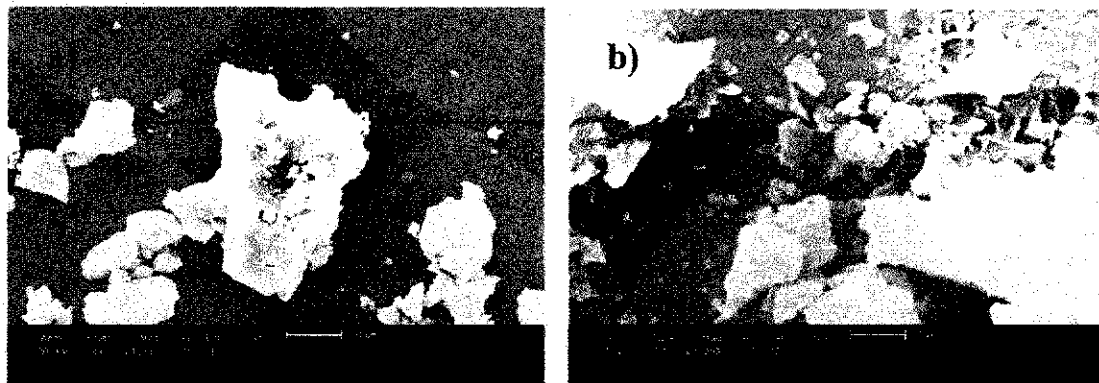


Fonte: Elaboração do autor.

De forma geral, observa-se por meio da análise das micrografias que a forma de aquecimento externo durante a síntese do aluminato de zinco, alterou de forma não muito expressiva a morfologia das amostras de $ZnAl_2O_4$. A amostra conduzida no forno micro-ondas apresentou uma morfologia com partículas relativamente menores. Quanto ao aparecimento de poros este surgiram no formato de trincas menores que $2\ \mu\text{m}$.

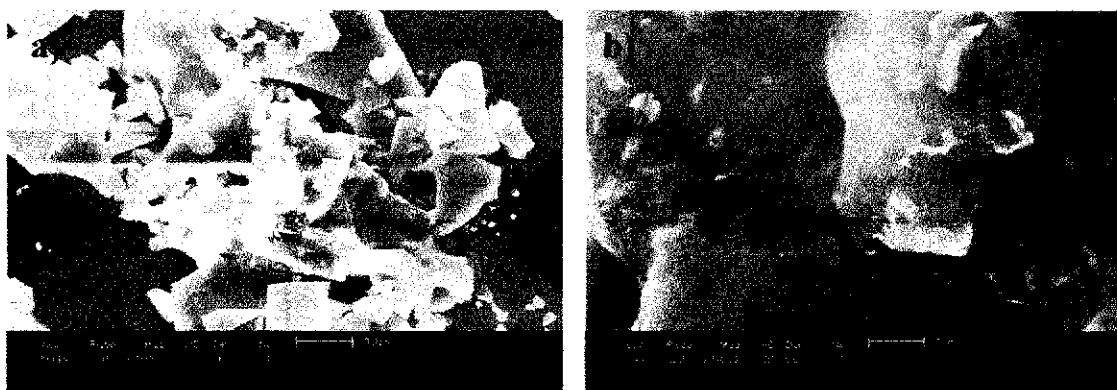
Os resultados de microscopia eletrônica de varredura da amostra impregnada com a fonte de cobre (amostra PCU) mostra que a espécie é constituída de blocos de aspecto rígido com tamanhos variáveis entre 10 e $30\ \mu\text{m}$ (Figura 26a). O processo de impregnação seguida da calcinação promoveu a coalescência de plaquetas menores de aspecto rígido a partículas maiores formando espaços menores que $1\ \mu\text{m}$ que podem ser mesoporos (Figura 26b).

Figura 26 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da amostra de $ZnAl_2O_4$ impregnada com a fonte de cobre: (a) aumento de 1k e (b) aumento de 10k.



Fonte: Elaboração do autor.

Figura 27 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da amostra de $ZnAl_2O_4$ impregnada com iodeto de potássio: (a) aumento de 1k e (b) aumento de 10k.



Fonte: Elaboração do autor.

Os resultados obtidos com a análise morfológica da amostra impregnada com iodeto de potássio (amostra PKI) mostram que a espécie é constituída de blocos de aspecto rígido com tamanhos variáveis entre 10 a 40 μm (Figura 27a). O processo de impregnação seguida da calcinação da amostra promoveu a coalescência de plaquetas com tamanhos menores que 1 μm sobre blocos rígidos maiores (Figura 27b).

Em face dos resultados obtidos por microscopia eletrônica de varredura das amostras impregnadas podemos afirmar que todo o processo realizado para a impregnação das amostras resultou num aumento de tamanho e volume das partículas, que são constituídas de partículas menores as quais se fixaram sobre blocos rígidos maiores.

Gao, Teng e Xiao (2010) em seus estudos sobre a produção de biodiesel oriundo do óleo de palma, os autores impregnaram hidrotalcitas Ca-Al com o fluoreto de potássio. Os resultados de microscopia eletrônica de varredura mostraram que a incorporação da carga ao catalisador implicara em um aumento nas dimensões das partículas, resultado análogo alcançado no presente trabalho.

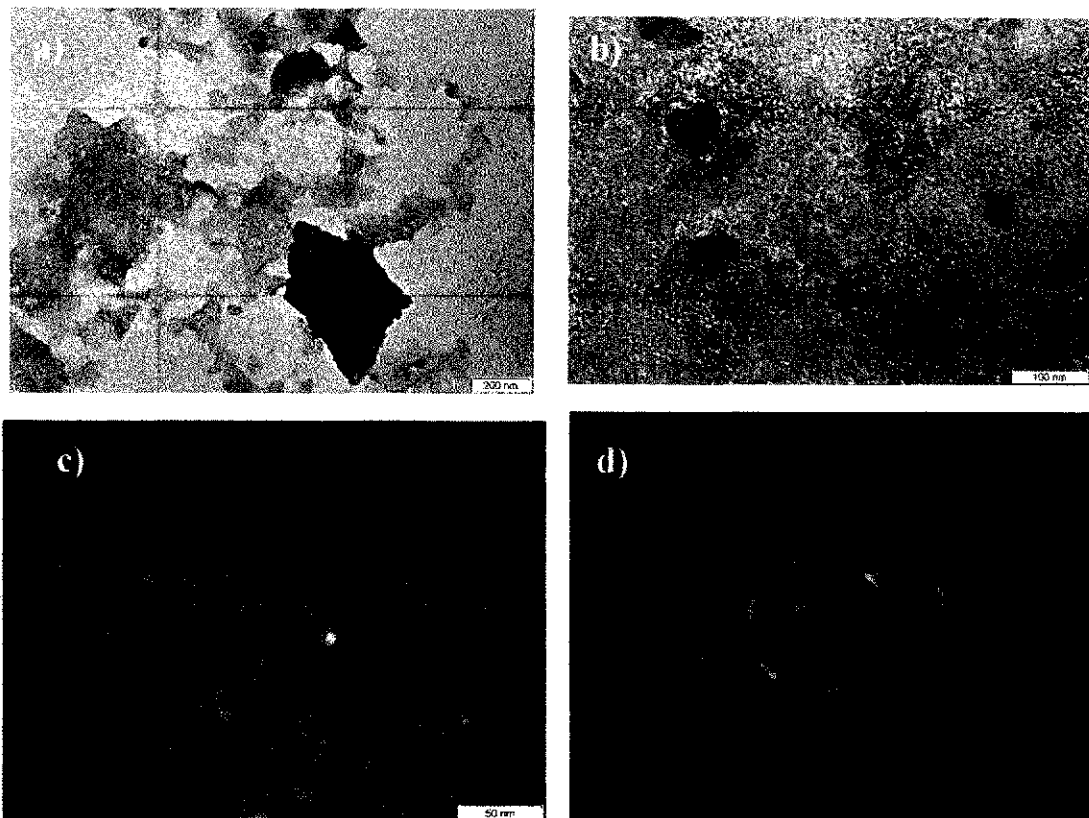
4.8 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A Figura 28 e 29 apresenta o resultado da caracterização morfológica das amostras de $ZnAl_2O_4$ obtidas pelos procedimentos I (amostra PICS) e II (PII) a partir da microscopia eletrônica de transmissão (MET) em campo claro e em campo escuro e o padrão de difração. A Figura 28a ilustra a disposição dos aglomerados da amostra PICS. Para avaliação das dimensões foi tomada aleatoriamente uma população de 10 aglomerados distintos, estes apresentaram a dimensão de 456 nm em média com um desvio padrão de 134,4 nm. A Figura 28c ilustra a disposição das partículas da amostra PICS. Para a avaliação das dimensões das partículas foi tomada uma população de 15 dimensões de partículas distintas, as quais apresentaram dimensões de 10 nm de média com um desvio padrão de 6,14 nm (desvio relativo das dimensões das partículas em relação a dimensão da média das partículas).

A Figura 29a ilustra a disposição dos aglomerados da amostra PII. Para a avaliação das dimensões foi tomada uma população de 10 aglomerados distintos, os quais apresentaram a dimensão de 1132,7 nm em média com um desvio padrão de 368 nm. A Figura 29c ilustra a micrografia das disposições das partículas da amostra PII. Para avaliação das dimensões das partículas foi tomada uma população de 15 dimensões de partículas, as quais apresentaram a dimensão de 21,2 nm em média com um desvio padrão de 8,39 nm (desvio relativo das dimensões das partículas em relação a dimensão da média das partículas).

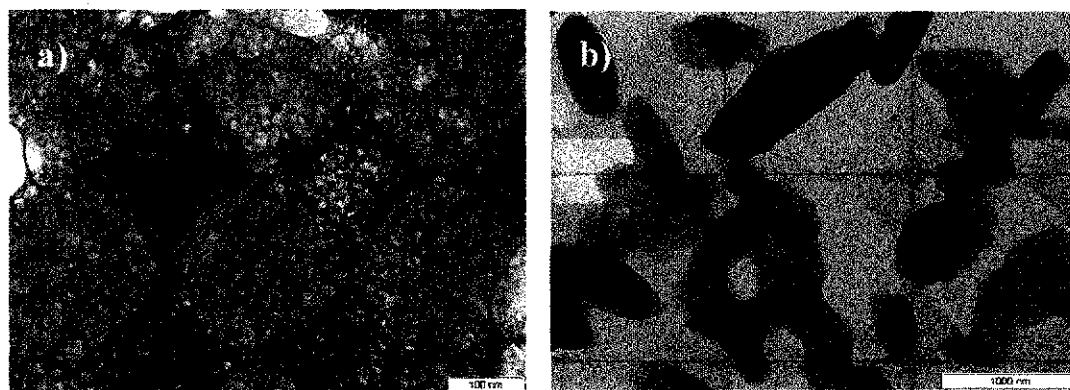
A respeito das Figuras 28 e 29 pode-se afirmar que dentre as amostras analisadas (PICS, PII), a amostra PICS apresentou um menor tamanho de partícula em média cerca de 52,83% menor com um tamanho médio de aglomerados cerca de 59,74%.

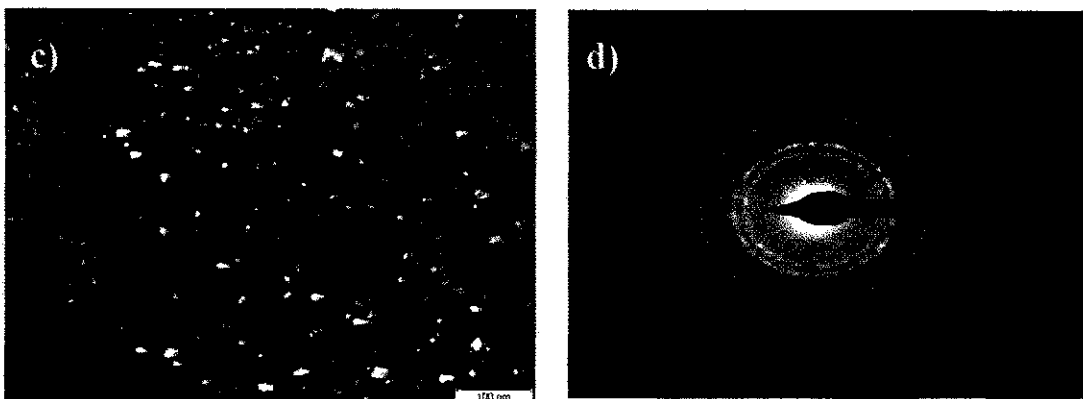
Figura 28 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão das amostras de $ZnAl_2O_4$ obtidas pelo procedimento I (amostra PICS); (a) e (b) campo claro, (c) campo escuro e (d) padrão de difração.



Fonte: Elaboração do autor.

Figura 29 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão das amostras de $ZnAl_2O_4$ obtidas pelo procedimento II (amostra PII); (a) e (b) campo claro, (c) campo escuro e (d) padrão de difração.





Fonte: Elaboração do autor.

Comparando-se o padrão de difração das amostras PICS e PII (Figura 28d e Figura 29d) podemos observar uma maior nitidez dos halos concêntricos no padrão de difração da amostra PII (Figura 29d). Essa maior nitidez dos halos concêntricos indicam que a amostra PII é mais cristalina que a amostra PICS, resultado corroborado pelos resultados dos ensaios de difração de raios-X.

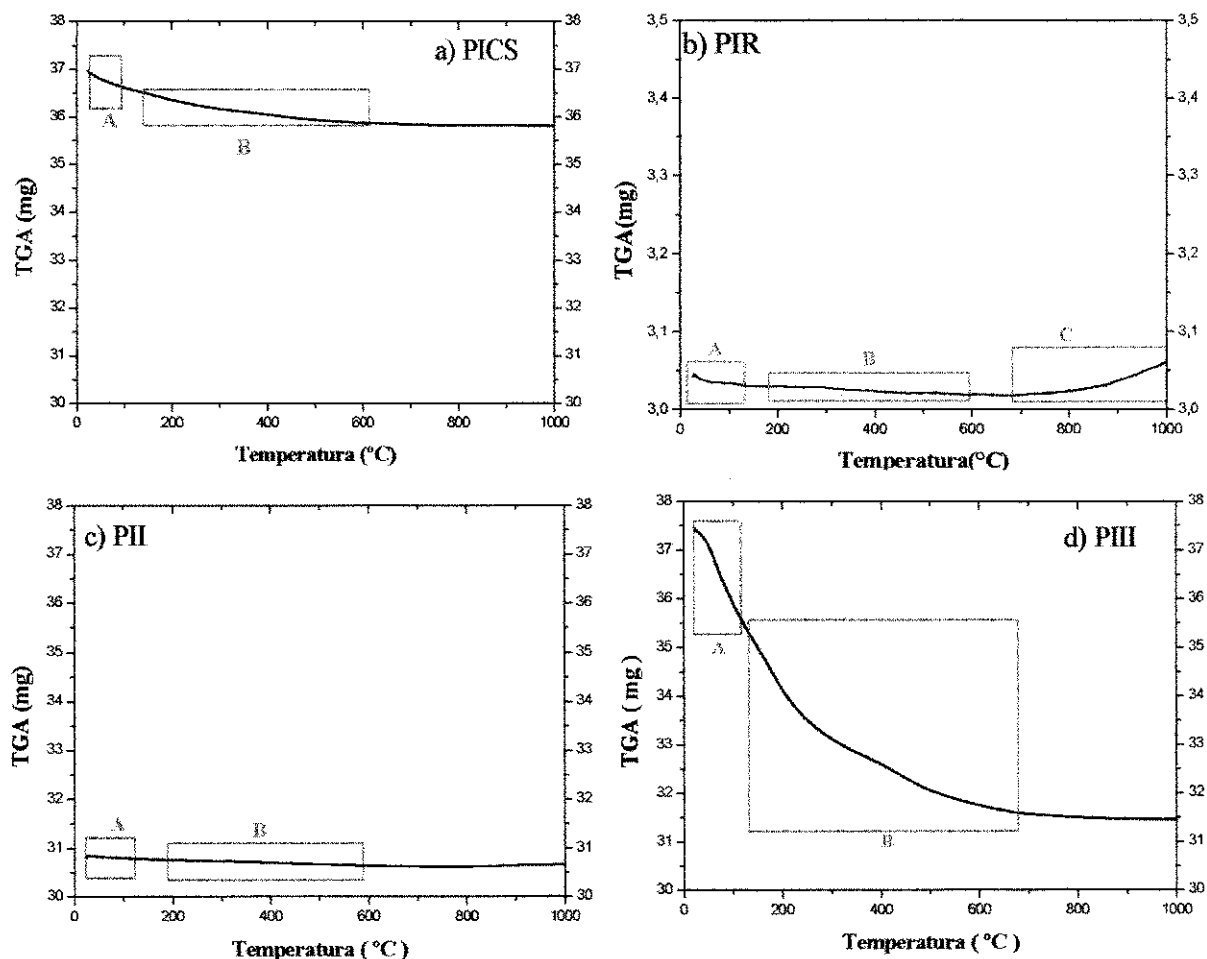
4.9 Análise Termogravimétrica (TG)

A Figura 30 apresenta os resultados da análise termogravimétrica das amostras sintetizadas pelo procedimento I, II e III, respectivamente. As curvas de termogravimetria das amostras de aluminato de zinco (Figura 30) mostram que a elevação da temperatura conduziu às amostras a perdas de massa. Esta perda de massa foi mais acentuada para a amostra sintetizada no micro-ondas (Figura 30c) onde a perda de massa foi de 16,52%, tal situação é um indicativo de que a reação foi mais rápida e a temperatura de combustão atingida no forno micro-ondas durante a síntese não foi suficiente para completa cristalização da fase e o maior teor de carbono presente, constatada pelos resultados do ensaio de teor de carbono (ver Tabela 9), conduziu a maior perda de massa nesta amostra.

Em contra partida a amostra sintetizada no forno tipo mufla (Figura 31b) apresentou perda de massa baixa de apenas 0,48%, o que mostra que o calor fornecido foi suficiente para a completa cristalização da amostra. Isto está relacionado ao fato de que no forno mufla a reação atinge temperaturas elevadas de até 941°C (ver Figura 15c).

O espectro da amostra PICS (Figura 30a) mostra que a perda de massa total foi de apenas 3,78%. Pode-se observar ainda que a falta de picos exotérmicos perceptíveis a todas as amostras provam que não houve recristalização das amostras até a temperatura de 1000°C.

Figura 30 – Termogramas das amostras de aluminato de zinco sintetizadas: a) e b) procedimento I (amostra PICS e PIR), c) procedimento II e d) procedimento III.



Fonte: Elaboração do autor.

Os resultados mostram que dentre todas as amostras analisadas a perda de massa correspondente a água adsorvida fisicamente (região A dos termogramas) é mais acentuada para a amostra sintetizada no forno micro-ondas (amostra PIII). Tal resultado pode ser entendido pelo fato de que dentre todas as amostras sintetizadas a amostra PIII (sintetizada no forno micro-ondas) é a que apresenta maior área superficial, como mostra os resultados de análise textural. Assim, com uma maior área superficial cada partícula dispõe de uma região maior para a adsorção física de

água. Analogamente observamos que para a amostra sintetizada no forno tipo mufla (amostra PII) a perda de massa correspondente a água adsorvida fisicamente (região A dos termogramas) é mínima dentre todas as amostras, pois segundo os resultados de análise textural a área superficial desta amostra é a menor dentre todas. Assim, cada partícula dispõe de uma região menor para adsorção física da água.

Podemos ainda observar que a etapa mais acentuada de perda de massa das amostras (região B dos termogramas) pode ser associada a reações consecutivas de termodecomposição das amostras de aluminato de zinco sintetizados.

A amostra designada PIR (Figura 30b) apresentou uma perda de massa de 0,5% (região A do termograma) correspondente a adsorção física da água, com a evolução da temperatura a amostra apresentou perda de massa de 0,36% (região B do termograma) correspondente a termodecomposição, que podemos atribuir a presença de precursores remanescentes do processo de síntese de combustão.

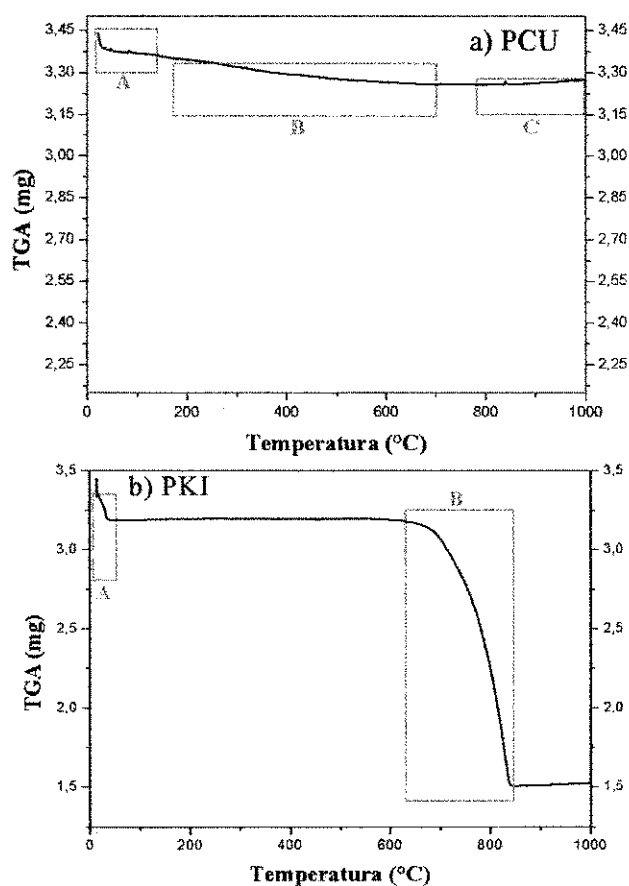
O resultado da amostra designada PIR apresentou um espectro termogravimétrico distinto das demais amostras de aluminato de zinco sintetizado. Com a evolução da temperatura observa-se que o espectro termogravimétrico da amostra PIR sofre uma inclinação acentuada como se indicasse um ganho de massa expressivo. Giolito (2004) relata que esse comportamento pode ser atribuído ao fenômeno de turbulência em elevadas temperaturas, o qual provoca um aumento aparente de peso e se intensifica à medida em que a temperatura se eleva.

A Figura 31 apresenta os resultados da análise termogravimétrica das amostras impregnadas com a fonte de cobre e com o iodeto de potássio. O resultado obtido com a análise termogravimétrica da amostra impregnada com a fonte de cobre (Figura 31a) mostrou que a amostra teve uma perda de massa de 2,15% correspondente a perda de água adsorvida fisicamente a amostra (região A do termograma). Com a evolução da temperatura procedeu-se a perda de 2,8% da massa da amostra, quando a temperatura atinge o valor de 838,4 °C pode-se observar o aparecimento de um pico exotérmico como consequência do processo de cristalização do óxido de cobre presente e/ou efeito de turbulência causado pelo aumento da temperatura no ambiente da termobalança.

O resultado obtido com a análise da amostra designada PKI (Figura 31b) mostrou que a amostra apresentou uma perda de massa aparente quando a temperatura atingiu o valor próximo a 15 °C e procedeu-se esta perda de massa

aparente até o valor de 37,6 °C de temperatura. Essa perda de massa aparente pode ser atribuída ao fluxo do gás de arraste que pode ter promovido um efeito de empuxo sobre a porta amostra acarretando num efeito de leveza, fazendo com que a termobalança registre como perda de massa. Com a evolução da temperatura a amostras PKI apresenta uma perda de massa de 47,4%, quando a temperatura atinge o valor de 631,7 °C, correspondente a termodecomposição do iodeto de potássio presente na amostra PKI.

Figura 31 – Termogramas das amostras de aluminato de zinco impregnado: a) com cobre (amostra PCU) e b) com potássio (amostra PKI).



Fonte: Elaboração do autor.

Alves (2009) em seus estudos sobre hidróxidos duplos lamelares aplicados a produção de biodiesel, realizaram o processo de impregnação dos hidróxidos duplos lamelares com o iodeto de potássio. Os resultados de termogravimetria obtidos pelos autores mostraram que quando a temperatura atingiu um patamar entre 699 e 877 °C a amostra tinha uma perda de 31,5% de massa correspondente à massa de iodeto de potássio impregnado, resultado similar ao atingido no presente trabalho.

4.10 Teor de Carbono

A Tabela 9 apresenta os resultados dos teores de carbono das amostras de aluminato de zinco obtidos pelos procedimentos I, II e III.

Tabela 9 – Dados correspondentes aos teores de carbono presente nas amostras de $ZnAl_2O_4$.

Amostra	Teor de Carbono (%)
PICS	0,42
PII	0,24
PIII	0,64

Analisando os resultados de teores de carbono presentes na amostra pode-se observar que a amostra sintetizada no forno mufla (PII) apresenta um percentual de carbono 62,5% menor que o percentual encontrado na amostra sintetizada no forno micro-ondas, tal constatação pode ser explicada pelo fato supramencionado de que as reações conduzidas no forno tipo mufla atingem elevadas temperaturas o que acarreta numa queima mais completa dos reagentes.

Os resultados mostram que o percentual de carbono mais elevado é encontrado na amostra sintetizada em forno micro-ondas, possivelmente devido a menor temperatura de combustão alcançada durante a síntese. O menor teor de carbono foi na amostra sintetizada no forno mufla, o que colabora com o mais alto valor de temperatura de combustão. A amostra sintetizada na resistência elétrica apresenta um percentual de carbono intermediário entre as amostras.

4.11 Caracterização do Óleo

A Tabela 10 mostra os resultados da caracterização do óleo de soja, como o índice de iodo, o índice de acidez, a massa específica a 20 °C e a viscosidade cinemática a 40 °C. De acordo com os resultados foi constatado que o óleo não apresentou nenhuma alteração que pudesse comprometer a qualidade do biodiesel, ou seja, observou-se que os valores determinados de índice de acidez, índice de iodo, viscosidade e massa específica para o óleo de soja em estudo estão dentro da faixa estipulada pela Agência Nacional da Vigilância Sanitária (ANVISA).

Tabela 10 - Resultados de caracterização do óleo de soja, comparativamente a valores esperados tomados como referência.

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

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

Na molécula de um óleo vegetal, a porção referente aos ácidos graxos corresponde cerca de 90% de seu peso e a glicerina representa os 10% restantes (FAZENDA, 1995). Conforme a espécie de oleaginosa, variações na composição química do óleo vegetal são expressas por variações na relação molar entre os diferentes ácidos graxos presentes na estrutura. Portanto, a análise da composição de ácidos graxos constitui o primeiro procedimento para a avaliação preliminar da qualidade do óleo e/ou dos produtos obtidos (NETO et al, 2000).

Através da cromatografia de fase gasosa foi possível determinar a composição em ácidos graxos referente ao óleo de soja comercial adotado como matéria-prima na produção do biodiesel e, conseqüentemente, quantidade e pureza de triacilglicerídeos. Dessa forma, a Tabela 11 ilustra a composição em termos de ácidos graxos da oleaginosa utilizada como matéria-prima para produção de biodiesel neste trabalho e a estabelecida pela literatura (CASTILHO, 2005).

De acordo com a composição do óleo obtido neste trabalho com os reportados na literatura (CASTILHO, 2005), a predominância maior foi para os ácidos graxos insaturados (linoléico, oléico), o que é favorável ao processo oxidativo, ou seja, observa-se que os percentuais de ácidos graxos determinados para o óleo de soja em estudo, também estão dentro da média estabelecida para esta espécie oleaginosa.

Tabela 11 - Composição em ácidos graxos do óleo de soja obtidos experimentalmente.

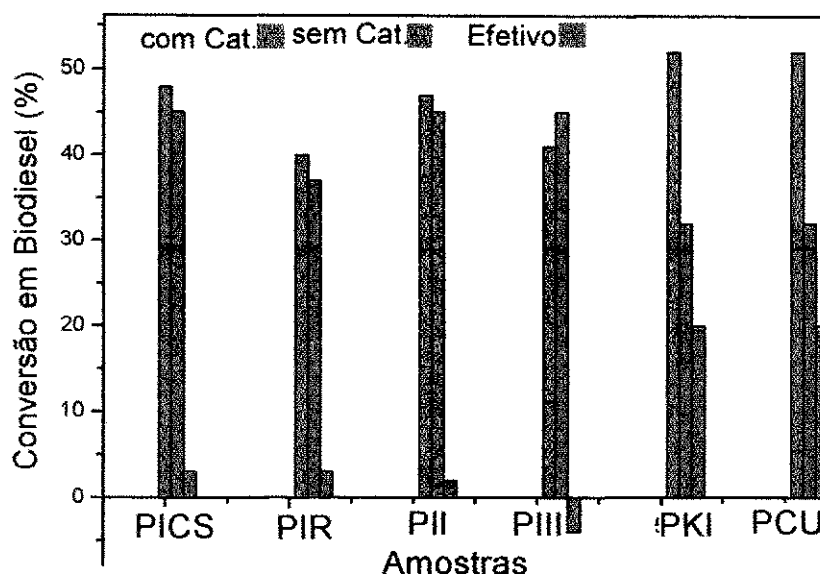
Representação	Ácidos Graxos	% Literatura	% Experimental
C12:0	Láurico	0,1 (máximo)	0,1
C14:0	Mirístico	0,2 (máximo)	0,1
C16:0	Palmitico	9,9-12,2	9,8
C18:0	Esteárico	3-5,4	4,5
C18:1(9)	Oléico	17,7-26	19
C18:2(9,12)	Linoléico	49,7-56,9	55,5
C18:3(9,12,15)	Linolênico	5,5-9,5	9,5
C20:0	Araquídico	0,2-0,5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

4.12 Testes Catalíticos de Bancada

Foi realizado teste catalítico de bancada utilizando os processos de esterificação e transesterificação do óleo de soja sob a rota metílica para as amostras de catalisadores como sintetizados e impregnados a fim de avaliar o potencial catalítico das amostras. A Figura 32 ilustra os resultados alcançados com uso dos catalisadores no processo de esterificação via metanólise dos ácidos graxos do óleo de soja.

Pode-se avaliar de acordo com a Figura 32, que dentre as amostras sintetizadas com diferentes formas de aquecimento (PICS, PII, PIII), a amostra sintetizada com aquecimento sob resistência elétrica (PICS e PIR) apresentou a conversão efetiva mais satisfatória em torno de 3%. Esse resultado pode ser um reflexo da mudança, ainda que discreta, na morfologia e/ou estrutura, causada pela forma de aquecimento a qual a amostra foi submetida, que pode ter acarretado em uma variação do potencial catalítico da amostra. Os resultados de conversão mostram que a amostra PII (sintetizada no forno mufla) apresentou conversão inferior as amostras sintetizadas na resistência elétrica (PICS, PIIR), essa diminuição no rendimento pode ser uma consequência da interferência da fase ZnO presente em maior magnitude na amostra PII. Os picos de difração de raios-X apresentados pelos espectros das amostras, alusivos a fazer ZnO, são mais acentuados na amostra PII, o que pode ter interferido no rendimento em biodiesel.

Figura 32 – Conversões alcançadas com o emprego das amostras no processo de esterificação.



Fonte: Elaboração do autor.

Os resultados das amostras sintetizadas sob a resistência elétrica (PICS, PIR) mostram que a mudança da natureza do recipiente não interferiu no poder catalítico da amostra. A amostra codificada PIII (sintetizada no forno micro-ondas) apresentou um efeito inibidor sobre a catálise no processo de esterificação, a reação foi mais efetiva sem a presença do catalisador PIII que com a presença do mesmo. Os resultados mostraram que a conversão efetiva, devido ao uso do catalisador, foi negativa em torno de -4%.

Ramos et al. (2011) sugeriu que esse processo de inibição na efetividade da reação era atribuído à presença de água e/ou a reações concorrentes como a reação de hidrólise, no caso do processo de esterificação. Entretanto, como todas as reações do presente trabalho foram realizadas nas mesmas condições, essa ação inibidora pode ser atribuída à presença de água.

Dentre todas as amostras sintetizadas a amostra PIII apresentou a maior concentração de água adsorvida, como mostra os resultados de termogravimetria expostos na Figura 30d, assim essa quantidade superior de água adsorvida no catalisador pode ser a responsável pela ação inibidora da catálise no processo de esterificação.

Quanto às amostras impregnadas (PCU, PKI), pode-se observar mediante os resultados de conversão que o processo de impregnação aumentou o potencial catalítico das amostras no processo de esterificação. A amostra impregnada com a

fonte de cobre (PCU) apresentou uma conversão efetiva satisfatória, em torno de 20%, enquanto a conversão obtida para este catalisador sem a adição do cobre foi de 3%. Embora a quantidade de cobre tenha sido pequena, o processo de impregnação foi efetivo e acarretou em um aumento no poder catalítico da amostra no processo de esterificação dentro das condições estabelecidas.

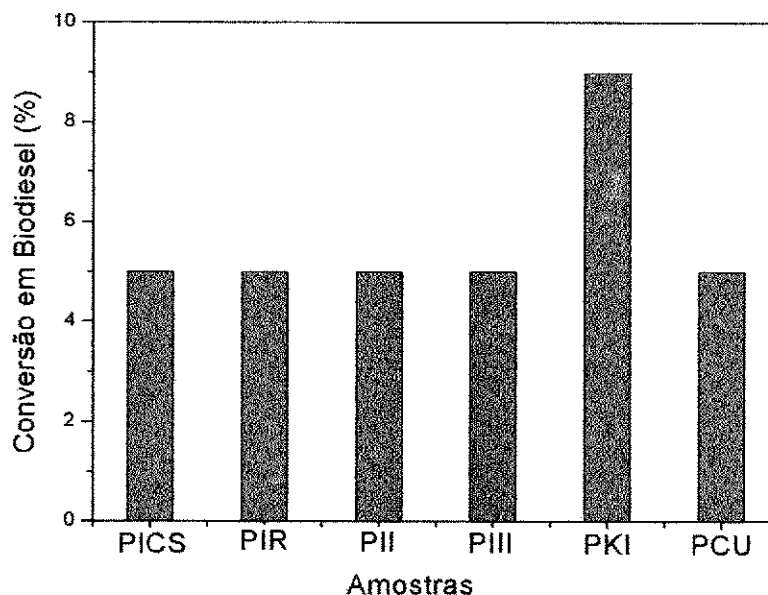
A amostra impregnada com a fonte de potássio (PKI) apresentou conversão satisfatória dentro das condições estabelecidas, o resultado de conversão atingido foi equivalente ao obtido com a amostra impregnada com fonte de cobre cerca de 20% de conversão, comparada com a conversão obtida para este catalisador sem a adição do cobre que foi de 3%.

Em vista dos resultados obtidos com os testes catalíticos no processo de esterificação, podemos concluir que embora os resultados de conversão efetiva para ambas as amostras impregnadas tenham sido equivalentes a 20%, a amostra impregnada com cobre (PCU) se mostrou muito mais efetiva que a amostra impregnada com potássio (PKI), pois a carga de cobre foi muito inferior a carga de potássio adicionada ao suporte.

A Figura 33 ilustra os resultados de conversão obtidos pelas amostras submetidas ao processo de transesterificação metílica do óleo de soja. Os resultados de transesterificação sem a presença do catalisador (branco) nestas condições brandas de reação alcançaram conversões inferiores a 1% de biodiesel, assim a conversão obtida da reação sem a presença do catalisador (branco) foi considerada zero.

Os resultados de conversão das amostras sintetizadas por fontes distintas de aquecimento (PICS, PII, PIII), mostram que o rendimento alcançado em biodiesel foi o mesmo, em torno de 5%. Esse é um indicativo de que a forma de aquecimento não promoveu mudança significativa na amostra a ponto de influenciar no potencial catalítico da mesma na reação de transesterificação. O resultado das amostras sintetizadas em recipientes de natureza distinta e mesma fonte de aquecimento (PICS, PIR), mostram que o tipo de recipiente utilizado não promoveu mudança a ponto de interferir no potencial catalítico das amostras.

Figura 33 – Conversões efetiva do emprego das amostras de catalisador no processo de transesterificação.



Fonte: Elaboração do autor.

Quanto às amostras impregnadas (PCU, PKI) pode-se observar que o comportamento das amostras na conversão em biodiesel foi distinto do apresentado no processo de esterificação. Os resultados da amostra impregnada com a fonte de cobre (PCU) mostra que o teor de cobre na amostra foi insuficiente para promover um aumento no poder catalítico, no processo de transesterificação, dentro das condições de reação estabelecidas, mantendo-se semelhante a amostra PIR sem impregnar com rendimento em biodiesel em torno de 5% no valor de conversão.

Os resultados da amostra impregnada com a fonte de potássio (PKI) mostraram que o rendimento alcançado pela amostra foi em torno de 9%. O teor de potássio impregnado ao suporte foi suficiente para promover um aumento de 4% no potencial catalítico comparado com a amostra designada PIR.

A Tabela 12 abaixo apresenta de forma resumida os resultados de conversão alcançados pelo uso das amostras no processo de transesterificação e esterificação. Conforme a Tabela 12 pode-se observar que as conversões obtidas são comumente mais elevadas quando do uso dos catalisadores no processo de esterificação. Tal situação pode ser atribuída a simplicidade da cinética no processo de esterificação, entretanto no processo de transesterificação a cinética é bem mais complexa onde o processo envolve três reações consecutivas. Os resultados mostram que no processo de transesterificação a variação da forma de aquecimento externa não

influenciou no rendimento em biodiesel das amostras enquanto sintetizadas, todavia no processo de esterificação a forma de aquecimento exerceu influência sob a ação catalítica das amostras como se pode averiguar nos resultados obtidos.

Tabela 12 – Resumo das conversões alcançadas nos processos de esterificação e transesterificação em biodiesel.

Catalisador	Conversão Efetiva na Transesterificação (%)	Conversão na Esterificação (%)	
		Efetivo	
PICS	5	Com cat.48	3
		Sem cat.45	
PIR	5	Com cat.40	3
		Sem cat.37	
PII	5	Com cat.47	2
		Sem cat.45	
PIII	5	Com cat.41	- 4
		Sem cat.45	
PKI*	9	Com cat.52	20
		Sem cat.32	
PCU*	5	Com cat.52	20
		Sem cat.32	

*Os catalisadores PKI e PCU corresponde as amostras impregnadas com iodeto de potássio e com a fonte de cobre, respectivamente.

Quanto ao efeito da impregnação da amostra PIR, pode-se observar que o processo de impregnação dos metais sobre o suporte $ZnAl_2O_4$ foi viável, sobretudo quando utilizando as amostras impregnadas no processo de esterificação. No processo de transesterificação o teor de cobre impregnado ao suporte não foi suficiente para promover aumento do poder catalítico, esse aumento só foi observado quando no uso da amostra no processo de esterificação. O teor de cobre na amostra PCU foi suficiente para promover um aumento de 85% do poder catalítico da amostra PIR no processo de esterificação.

Os resultados de conversão alcançados com a amostra designada PKI mostram que o teor de potássio impregnado promoveu aumento de 44,4% no poder catalítico no processo de transesterificação e 85% no poder catalítico no processo de esterificação da amostra designada PIR.

O padrão de qualidade do Biodiesel no Brasil é estabelecido pela legislação vigente dado pela Resolução ANP 07/2008 (ANP, 2011), na União Européia o padrão de qualidade do biodiesel é estabelecido pela norma EN 14214 (EUROPA,

2012), ambas as normas fixam valores de concentração máximos e mínimos de diversas espécies presentes no biodiesel produzido. O teor de éster mínimo fixado tanto pelo padrão brasileiro quanto pelo padrão europeu é de 96,5% de éster presente no biodiesel. Através dos resultados de conversão, observamos que o teor de éster presente no biodiesel obtido no processo de esterificação, utilizando os catalisadores impregnados, fica em torno de 52%. Levando em consideração os parâmetros brandos de reação adotados (razão molar, tempo, quantidade de catalisador, temperatura) pode-se afirmar que, realizando as reações em condições mais severas, o aluminato de zinco impregnado tem potencial para obtenção de um biodiesel com o teor de éster dentro dos padrões estabelecidos pela legislação vigente. Pugnet et al. (2010) quando utilizaram o aluminato de zinco no processo de transesterificação sob condições mais severas de reação chegaram a conversões em torno de 90% em biodiesel.

A escolha do espinélio aluminato de zinco para a presente pesquisa foi motivada devido a este material ter sido relatado na literatura especializada como eficiente em diversos tipos de sistemas catalíticos, tanto atuando como suporte quanto atuando como catalisador (vide revisão bibliográfica).

5 CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos com o presente trabalho de mestrado, pode-se concluir que:

- A síntese por reação de combustão foi efetiva para obtenção do espinélio de aluminato de zinco em todas as condições avaliadas, porém a amostra monofásica foi apenas obtida com a fonte de aquecimento do forno micro-ondas e a placa cerâmica resistiva no cadinho. Para o aquecimento no forno mufla e na placa cerâmica resistiva com recipiente codificado houve presença da segunda fase ZnO;
- A mudança na fonte de aquecimento ou no tipo de recipiente levou a alterações na morfologia das amostras, sendo mais efetivo para a amostra sintetizada usando o forno micro-ondas.
- A impregnação com cobre e KI da amostra sintetizada na placa resistiva com recipiente codificado alterou as características morfológicas da amostra, sendo este efeito mais significativo na amostra com KI devido ao elevado teor de carga utilizado.
- As amostras avaliadas nas reações de esterificação e transesterificação resultaram em valores de conversão muito próximos, indicando que a forma de aquecimento ou o tipo de recipiente não causou mudanças significativas quer na estrutura ou morfologia que alterasse significativamente as reações avaliadas.
- O processo de impregnação foi efetivo tanto para a fonte de cobre como para o iodeto de potássio, visto que a conversão foi superior em ambas as reações de esterificação e transesterificação quando comparada com a amostra sem impregnação.
- A amostra impregnada com cobre e iodeto de potássio resultaram em melhores conversão na reação de esterificação, cujo valores de conversão foram semelhantes, indicando que devido o baixo teor de cobre utilizado na impregnação comparado ao elevado teor de iodeto de potássio, a fonte de cobre foi mais efetiva.
- De modo geral, todas as amostras avaliadas apresentaram valores de conversão considerados satisfatórios dentro das condições estabelecidas

visto que todos os parâmetros adotados são considerados condições brandas de reação.

- Em suma, pode-se destacar que os catalisadores foram mais efetivos no processo de esterificação, e que apresentam características promissoras para realização de novos estudos.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Promover a moagem do ZnAl_2O_4 com intuito de aumentar a área superficial específica das amostras e conseqüentemente avaliar a influência dessa característica na conversão em biodiesel.
- ✓ Inserir na rede cristalina do ZnAl_2O_4 os metais cobre e potássio (dopagem) e avaliar se o metal se comporta mais ativo compondo a rede cristalina ou impregnado a superfície do suporte.
- ✓ Impregnar o suporte ZnAl_2O_4 com ambos os metais cobre e potássio.
- ✓ Impregnar o suporte com outros metais largamente utilizados como cobalto, magnésio, manganês, cálcio etc. e avaliar qual confere maior poder catalítico ao suporte.
- ✓ Variar as concentrações de cobre e avaliar qual a concentração ótima de impregnação deste metal para se obter as melhores conversões, quer seja na esterificação quer seja na transesterificação.
- ✓ Alterar os parâmetros de reação razão molar óleo/metanol, tempo, temperatura, quantidade de catalisador e realizar um planejamento experimental para avaliar quais são as condições ótimas de reação para se obter as melhores conversões.
- ✓ Realizar outros processos de impregnação e avaliar qual processo é mais efetivo na incorporação do metal a superfície do suporte.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIOVE – Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais. Disponível em: <www.sustente_agronegocio_soja_br> Acessado em 16/07/2010.

ALMEIDA, E. P. **Desenvolvimento de membranas cerâmicas a base de titânia obtida por meio de diferentes processos de síntese química**. 2010. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) – UFCG, Campina Grande/PB, 2010.

ALVES, A. A. **Hidróxidos duplos lamelares aplicados a obtenção de biodiesel**. 2009. Dissertação (Mestrado em Química) – UFRN, Natal/RN, 2009.

ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acessado em: 28 de dezembro de 2011.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Disponível em: <portal.anvisa.gov.br>. Acessado em 20 de fevereiro de 2012.

AOCS. Official Method Cd 3d-63. Formerly Cd 3a-63. Reapproved, 1997a.

AOCS. Official Method Cd 1-25. Withdrawn (Historical Interest Only), 1997b.

ARÉAN; C. O.; MENTRUIT, M. P.; LÓPEZ, A. J. L.; PARRA, J. B. High surface area nickel aluminate spinels prepared by a sol-gel method. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 180, p. 253–258, 2001.

AZÁROFF, L. V. **Elements of X-ray Crystallography**, McGraw-Hill Book Company, 1968.

AZEVEDO, V. V. C. **Obtenção de alumina por síntese de combustão para a preparação de membranas cerâmicas assimétricas**. 2010. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) – UFCG, Campina Grande/PB, 2010.

BIODIESELRB. **Emissão de gases poluentes e biodiesel**.

Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/efeito-estufa/gases/emissoes.htm>>. Acessado em: 01 de junho de 2011.

BOZ, N.; DEGIRMENBASI, N.; KALYON, D. M. Conversion of biomass to fuel: Transesterification of vegetable oil to biodiesel using KF loaded nano-g-Al₂O₃ as catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.89, p.590–596, 2009.

BRASIL. Ministério do Desenvolvimento Agrário. **Biodiesel: produção de oleaginosas da agricultura familiar incrementa aquisição por usinas**. 2011. Disponível em: <http://www.mda.gov.br/portal/noticias/item?item_id=8965350>. Acesso em: 13 de janeiro de 2011a.

BRASIL. Ministério da Educação e Cultura. **Portal do professor**. Disponível em: <<http://portaldoprofessor.mec.gov.br/fichaTecnicaAula.html?aula=26814>>. Acessado em: 25 de maio de 2011b.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) – **Resolução nº 2** de março de 2008. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/mme/galerias/arquivos/conselhos_comite/CNPE/resolucao_2008/Resolucao02.pdf>. Acessado em: 01 de junho de 2011.

BRITO, Y. C. **Esterificação e transesterificação em presença de complexos de titânio e zircônio**. 2008. Dissertação (Mestrado em Química e Biotecnologia) – UFAL, Maceió/Al, 2008.

CASTILHO, A. C. Soja - Histórico e Composição, 2005. Acessado em: 15 de novembro 2011. Disponível em: <<http://www.nutricaoclinica.com.br/content/view/393/16/>>. Acessado em: 12 de novembro de 2010.

CHEN, Z.; SHI, E.; ZHENG, Y.; LI, W.; WU, N.; ZHONG, W. Synthesis of mono-dispersed $ZnAl_2O_4$ powders under hydrothermal conditions. **Materials Letters**, v. 56, p. 601–605, 2002.

CONAB. Companhia Nacional de Abastecimento. **Acompanhamento de safra brasileira: grãos, quarto levantamento, janeiro 2012**. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/12_01_10_10_53_02_boletim_graos_4o_levantamento.pdf>. Acesso em: 20 de janeiro de 2012.

COOPER, P. W.; KUROWSKI, S. R., **Technology of Explosives**, Wiley, New York, NY, p. 5-7, 1996.

COSTA, A. C. F. M.; VIEIRA, D. A.; LULA, R. P. T.; ANDRADE, H. M. C.; SOUSA, E. C.; GAMA, L.; SANTOS, P. T. A. Preparação do suporte $ZnAl_2O_4$ via reação de combustão e sua caracterização. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.1, p.37-45, 2006b.

COSTA, A. C. F. M.; KIMINAMI, R. H. G. A.; MORELLI, M. R. combustion synthesis processing of nanoceramics In: **Handbook of Nanoceramics and Their Based Nanodevices** ed. California: American Scientific Publishers, v.5, p. 80-98, 2008.

COSTA, A. C. F. M.; LULA, R. T.; KIMINAMI, R. H.G. A.; GAMA, L. F. V.; DE JESUS, A. A.; ANDRADE, H. M. C. Preparation of nanostructured $NiFe_2O_4$ catalysts by combustion reaction. **Journal of Materials Science**, v. 41, p. 4871-4875, 2006c.

COSTA, A. C. F. M.; VIEIRA, D. A.; LULA, R. P. T.; KIMINAMI, R. H. G. A.; GAMA, L. Influência da ureia e glicina na síntese por reação de combustão do suporte catalítico $ZnAl_2O_4$. **Anais do 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, p. 2339-2348, 2006a.

CRUZ, A. E. B.; BANDA, J. A. M.; MENDOZA, H.; RAMOS-GALVAN, C. E.; MELO, M. A. M.; ESQUIVEL, D. Pt and Ni supported catalysts on SBA-15 and SBA-16 for the synthesis of biodiesel. **Catalysis Today**, v.166, p.111–115, 2011.

DALT, S. D. **Síntese de combustão em solução de $MgFe_2O_4$ nanoestruturado utilizando anidrido maleico como combustível e sua caracterização estrutural e magnética**. 2008. Dissertação (Mestrado em engenharia de Minas Metalúrgica e de Materiais) – UFRGS, Porto Alegre/RS, 2008.

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

DOMINGOS, A. K. **Produção de biodiesel via catálise heterogênea**. 2010. Tese (Doutorado em Processos Químicos e Bioquímicos) – UFRJ, Rio de Janeiro/RJ, 2010.

DUAN, X.; YUAN, D.; WANG, X.; XU, H. New sol-gel method. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 35, p 221-224, 2005.

ENCINAR, J.M.; GONZÁLEZ, J.F.; PARDAL, A.; MARTINEZ, G. Rape oil transesterification over heterogeneous catalysts. **Fuel Processing Technology**, v.91 ,p.1530-1536, 2010.

EUROPA. European-Standards. Disponível em: <<http://ec.europa.eu/enterprise/policies/european-standards/>>. Acessado em: 20 de janeiro de 2012.

FARHADI, S.; PANAHANDEHJOO, S. Spinel-type zinc aluminate ($ZnAl_2O_4$) nanoparticles prepared by the co-precipitation method: A novel, green and recyclable heterogeneous catalyst for the acetylation of amines, alcohols and phenols under solvent-free conditions. **Applied Catalysis A: General**, v. 382, p.293-302, 2010.

FAZENDA, J. M. R. **Tintas e vernizes: Ciência e tecnologia**. 2 ed., v. 1, São Paulo, Abrafati. 1995.

FERNANDES, R.; PATEL, N.; MIOTELLO, A.; JAISWAL, R.; KOTHARI, D.C. Stability, durability, and reusability studies on transition metal-doped Co e B alloy catalysts for hydrogen production. **International journal of hydrogen energy**, v.36, p.3379-339, 2011.

FERREIRA, H. S.; OLIVEIRA, S. J.; RANGEL, M. C.; U-GONZÁLEZ, E. A.; MARTINS, L.; FIERRO, J. L.; MARCHETTI, S. G.Redução catalítica seletiva de óxidos de nitrogênio sobre hematita contendo cobre. **Química Nova**,v.30, p.611-615, 2007.

FIGUEIREDO, I. L. E; RIBEIRO, F. **Catálise Heterogênea**, Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.

FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H. J. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 92, p. 405-416, 2001.

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

GALVÃO, L. P. F. C.; BARBOSA, M. N.; ARAUJO, A. S.; JÚNIOR, V. J. F. Iodeto de potássio suportado em peneiras moleculares mesoporosas (sba-15 e mcm-41) como catalisador básico para síntese de biodiesel. **Química Nova**, vol. xx, p.1-4, 2011.(impresso)

GAMA, L.; RIBEIRO, M. A.; BARROS, B. S.; KIMINAMI, R. H. A.; WEBER, I. T.; COSTA, A. C. F. M. Synthesis and characterization of the NiAl_2O_4 , CoAl_2O_4 and ZnAl_2O_4 spinels by the polymeric precursors method. **Journal Alloys and Compounds**, v.483, p.453-455, 2009.

GAO, L.; TENG, G.; XIAO, G. Biodiesel from palm oil via loading KF/Ca-Al hydrotalcite catalyst. **Biomass and Bioenergy**, v.34, p.1283-1288, 2010.

GIOLITO, M. I. **Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial, Calorimetria Exploratória Diferencial**. Giz Editora, Araraquara, setembro, 2004.

GOMBOTZ, K.; PARETTE, R.; AUSTIC, G.; KANNAN, D.; MATSON, J. V. MnO and TiO solid catalysts with low-grade feed stocks for biodiesel production. **Fuel**, v.92 p.9-15, 2012.

GRABOWSKAA, H.; ZAWADZKIA, M.; SYPERB, L. Gas phase alkylation of 2-hydroxypyridine with methanol over hydrothermally synthesized zinc aluminate. **Applied Catalysis A: General**, v.314, p.226-232, 2006.

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

GUO, X.; MAO, D.; WANG, S.; WU, G.; LU, G. Combustion synthesis of CuO-ZnO-ZrO₂ catalysts for the hydrogenation of carbon dioxide to methanol. **Catalysis Communications**, v.10, p.1661-1664, 2009.

GUSHIKEN, L. **NAE/Núcleo de Assuntos Estratégicos da Presidência da República; Ed: Impresso em Brasília, No. 2, 2005**. Disponível em <<http://www.sae.gov.br/site/wp-content/uploads/02biocombustiveis.pdf>>. Acessado em: 01 de junho de 2011.

HELWANI, Z.; OTHMAN M.R.; AZIZ, N.; FERNANDO, W.J.N.; KIM, C. Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: A review. **Fuel Processing Technology**, v. 90, p.1502-1514, 2009.

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

INCROPERA, F. P. e WITT, D. P. **Fundamentos de transferência de calor e massa**, 5ª Ed., LTC – Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, 2003.

IUPAC. International Union of Pure and Applied Chemistry, **Handbook**, v.2, nº 2, p.57, 1976.

IVIG. Instituto Virtual Internacional de Mudanças Globais. **Transesterificação de óleo comestível usado para produção de biodiesel e uso em transportes**. Disponível em: <www.ivig.coppe.ufrj.br/arquivos/cnpq1.pdf> Acesso em: 10 de julho de 2010.

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

JARDINE, J. G.; PERES, M. R.; DISPATO, I. **Considerações sobre o biodiesel como biocombustível alternativo ao diesel**. São Paulo: Embrapa Informática Agropecuária, ISSN 1677-9274, Campinas – SP, 2009.

JIMÉNEZ-MORALES, I.; SANTAMARÍA-GONZÁLEZ, J.; MAIRELES-TORRES, P.; JIMÉNEZ-LÓPEZ, A. Aluminum doped SBA-15 sílica as acid catalyst for the methanolysis of sunflower oil. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.105, p.199–205, 2011.

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

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

KUMAR, A.; MUKASYANA, A.S.; WOLF, E. E. Combustion synthesis of Ni, Fe and Cu multi-component catalysts for hydrogen production from ethanol reforming. **Applied Catalysis A: General**, v.401, p.20-28, 2011.

LEOFANTI, G.; PADOVAN, M.; TOZZOLA, G.; VENTURELLI, B. Surface area and pore texture of catalysts. **Catalysis Today**, v.41, p. 207-219, 1998.

LEAL, E.; NEIVA, L. S.; SOUSA J.-P. L. M. L.; ARGOLO, F.; ANDRADE, H. M. C.; COSTA, A. C. F. M.; GAMA, L. Evaluation of glycine excess over NiAl₂O₄ catalysts prepared by combustion reaction for steam methane reforming. **Materials Science Forum.**, v.660-61, p.916 - 921, 2010.

LIMA, A. N. C. **Obtenção e caracterização do espinélio MgAl₂O₄ nanoestruturado através da síntese de reação de combustão em solução**. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) – UFRGS, Porto Alegre/RS, 2007.

LIMA, S. M. **Desenvolvimento de nanoferritas de cobalto para uso como catalisador no processo de WGS (Watergas shift reaction)**. 2010. Dissertação (Ciências e Engenharia de Materiais) – UFCG, Campina Grande/PB, 2010.

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

MACEDO, G. A.; MACEDO, J. A. Produção de biodiesel por transesterificação de óleo vegetais. **Biociência**, n° 32, janeiro/junho, 2004.

MAGOSSI, E. Multinacionais investem em usinas de biodiesel no Brasil. **O Estado de São Paulo**, São Paulo 04 de novembro de 2010. Disponível em: <www.estadao.com.br/estadaodehoje/20101104/not_imp634375,0.php> Acessado em: 31 de maio de 2011.

MANZI-NSHUTI, C.; HOSSENLOPP, J.M.; WILKIE, C.A. Fire retardancy of melamine and zinc aluminum layered double hydroxide in poly(methyl methacrylate). **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, p.1855–1863, 2008.

MILSON, A.; CHIGIER, N. A. Studies of methane air flames impinging on a cold plate. **Combustion and Flame**, v.21, p.295-305, 1973.

MOOTABADI, H.; SALAMATINIA, B.; BHATIA, S.; ABDULLAH, A. Z. Ultrasonic-assisted biodiesel production process from palm oil using alkaline earth metal oxides as the heterogeneous catalysts. **Fuel**, v.89, p.1818–1825, 2010.

MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos**. 1Ed, São Paulo, Editora e Livraria Varela, 1998.

MOURA, H. **A Química no Cotidiano Social**, 2009. Disponível em: <<http://quimicauneal2009.blogspot.com/>>. Acessado em: 10 de março de 2011.

NATIONAL BIODIESEL BOARD – In: **Anais do Congresso Internacional de Biocombustíveis Líquidos; Instituto de Tecnologia do Paraná**; Secretaria de Estado da Ciência, Tecnologia e Ensino Superior; Curitiba, PR, 19 a 22 de julho, p. 42, 1998.

NANO. **Ordered nanoporous materials: synthesis, characterization and functionalization methods**. Dr. Freddy Kleitz, Canadá. Disponível em: <http://nano.uib.no/abstracts/kleitz.html>. Acesso em: 19 de janeiro de 2012.

NETO, P. R. C.; ROSSI L. F. S.; ZAGONE, G. F.; RAMOS, L. P. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. Universidade Federal do Paraná - PR. **Química Nova**, v.23, São Paulo, 2000.

NETO, A. P. **Uso de coproduto da produção de biodiesel como alimento para bovinos confinados**. 2011. Tese (Doutorado em Zootecnia) – USP, Botucatu/SP, 2011.

NOIROJ, K.; INTARAPONG, P.; LUENGNARUEMITCHAI, A.; JAI-IN, S.A comparative study of KOH/Al₂O₃ and KOH/NaY catalysts for biodiesel production via transesterification from palm oil. **Renewable Energy**, v.34, p.1145–1150, 2009

PANDEY, R.; GALE, J. D.; SAMPATH, S. K.; RECIO, J. M. **Journal of the American Ceramic Society**, v.82, p.3337, 1999.

PENEDO, P. L. M.; COELHO, G. L. V. Purificação de óleos vegetais por extração com CO₂ supercrítico. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.17, 1997.

PENG, Y.; ZHONGYI, L.; WANQING, Z.; HAIJIE, S.; SHOUCHANG, L. Cu-Zn/Al₂O₃ Catalyst for the Hydrogenation of Esters to Alcohols. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 31, p.769–775, 2010.

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

PREUDHOMME, J.; TARTE, P. Infrared studies of spinels – III. The normal II-III spinels, **Spectrochimica Acta**, 27 A ,p.817-1835, 1971.

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

QUEIROGA, A. F. F.; SILVA, A. S.; SANTOS, P. T. A.; BARBOSA D. C; SOUZA F. T. C.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; COSTA, A. C. F. M. Síntese de biodiesel por esterificação empregando o catalisador Ni_{0,4}Cu_{0,1}Zn_{0,5}Fe₂O₄ In: 4 Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, 2010, Belo Horizonte. **Anais do 4º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel**. Lavras: Universidade Federal de Lavras, v.2, p.1087 – 1088, 2010.

RAMOS, L. P.; SILVA, F. R.; MANGRICH, A. S.; CORDEIRO, C. S. Tecnologias de Produção de Biodiesel. **Revista Virtual de Química**, v.3, p. 385-405, 2011.

RAHMAN, N. A. A. ; OLUTOYE, M. A.; HAMEED, B. H. Synthesis of methyl esters from palm (*Elaeis guineensis*) oil using cobalt doped MgO as solid oxide catalyst. **Bioresource Technology**, v.102, p.9749–9754, 2011

REDDY, M. B.; REDDY, K. G.; KATTAA, L. Structural characterization and dehydration activity of CeO₂-SiO₂ and CeO₂-ZrO₂ mixed oxides prepared by a rapid microwave-assisted combustion synthesis method. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.319, p.52-57, 2010.

REED, J. S. **Principles of Ceramics Processing**, 2^a ed., p.127, 1938.

SALINAS, D. ; GUERRERO, S.; ARAYA, P. Transesterification of canola oil on potassium-supported TiO₂ catalysts. **Catalysis Communications**, v.11, p.773–777, 2010.

SAMANTARAY, D.; MISHRA, B.G. Combustion synthesis, characterization and catalytic application of MoO₃-ZrO₂ nanocomposite oxide towards one pot synthesis of

octahydroquinazolinones. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.339, p.92-98, 2011.

SAMORA, R. Biodiesel deverá ser fator chave da nova safra de soja do Brasil. **O Globo**, 24 de junho de 2010. Disponível em: <<http://oglobo.globo.com/pais/mat/2010/06/24/biodiesel-devera-ser-fator-chave-da-nova-safra-de-soja-do-brasil-916971682.asp>>. Acesso em : 10 de junho de 2011.

SAMORA, R. Indústria de soja do Brasil amplia capacidade e reduz ociosidade. **Jornalismo Rural**, 03 de março de 2011. Disponível em: <http://jornalismorural.blogspot.com/2011_05_03_archive.html>. Acesso em: 25 maio de 2011.

SANTOS, L. S. S.; CALAND, L. B. ; MOURA, E. M.; MOURA, C. V. R. **Aplicação do catalisador CuO/Al₂O₃ na síntese do biodiesel de babaçu (orbignyasp)** In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 47^o, 2007, Rio Grande do Norte. Anais Eletrônico... Natal, UFRN, 2007. Disponível em: <<http://www.abq.org.br/cbq/2007/trabalhos/13/13-242-173.htm>>. Acesso em: 22 de junho de 2011.

SANTOS, O. S. **A cultura da soja -1 Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Paraná**. Editora Globo, 1988, 299p.

SANTOS, P. T. A.; LIRA, H. L.; GAMA, L., ARGOLO, F.; ANDRADE, H. M. C.; COSTA, A. C. F. M. Evaluation of NiFe₂O₄ spinel, synthesized by combustion reaction, as a catalyst for selective CO oxidation. **Materials Science Forum**, v.660-61, p.771 - 776, 2010.

SANTOS, P. T. A. **Funcionalização de nanopartículas de ZnAl₂O₄ com diferentes dopantes e co-dopantes visando o desenvolvimento de marcadores luminescentes**. 2011. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) – UFCG, Campina Grande/PB, 2011.

SARKAR, A.; GHOSH, K. S.; PRAMANIK, P.; Investigation of the catalytic efficiency of a new mesoporous catalyst SnO₂/WO₃ towards oleic acid esterification. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.327, p.73–79, 2010.

SEGADÃES, A. M.; MORELLI, M. R.; KIMINAMI, R. H. G. A. Combustion synthesis of aluminum titanate. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 8, p. 771-781, 1998.

SILVA, A. S. **Avaliação de catalisadores aplicação de NiO e MoO₃, suportados em MMC-41, na obtenção de biodiesel de óleo de algodão**. 2011. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) – UFCG, Campina Grande/PB, 2011.

SILVA, C. C. C. M. **Produção de Biodiesel a partir de óleo de soja utilizando Hidrotalcita como catalisador**. 2008. Dissertação (Mestrado em Química) – UFRJ, Rio de Janeiro/ RJ, 2008.

SILVA, L. L. **Estudo de óleos residuais oriundos de processo de fritura e qualificação desses para obtenção de monoésteres**. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – UFAL, Maceió, 2008.

SILVA, N. USP desenvolve técnica ultrarrápida para produzir biodiesel. **Inovação Tecnológica**, 17 de agosto de 2009. Disponível em: <<http://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=usp-desenvolve-tecnica-ultrarrapida-produzir-biodiesel&id=010115090817>> Acesso em: 01 de julho de 2011.

SOETAREDJO, F. E.; AYUCITRA, A.; ISMADJI, S.; MAUKAR, A. L. KOH/bentonite catalysts for transesterification of palm oil to biodiesel. **Applied Clay Science**, v.53, p.341–346, 2011.

SOLOMONS, T. W. **Química orgânica 2**, 7 ed. LTC, Rio de Janeiro, 2002.

SOLÓRZANO, R. Q.; VALENTEA, J. S.; HERNÁNDEZ-BELTRÁNAAND, F.J.; CASTILLO-ARAIZAA, C. O. Zinc-aluminates for an in situ sulfur reduction in cracked gasoline. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 81, p.1-13, 2008.

SRILATHA, K.; LINGAIAH, N.; DEVI, B. L. A. P.; PRASAD, R. B. N.; VENKATESWAR, S.; PRASAD, P. S. S. Esterification of free fatty acids for biodiesel production over heteropoly tungstate supported on niobia catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 365, p. 28–33, 2009.

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

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R. Transformação de Triacilglicerídeos em Combustíveis, Materiais e Insumos Químicos: Algumas Aplicações da Catálise na Oleoquímica. **Química Nova**, v. 30, 2007b.

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

TAVANGARIAN, F.; EMADI, R. - Synthesis and characterization of pure nanocrystalline magnesium aluminate spinel powder. **Journal of Alloys and Compounds**, v.489, p.600–604, 2010.

THIRUPATHI, B.; SMIRNIOTIS, P. G. Co-doping a metal (Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ce, and Zr) on Mn/TiO₂ catalyst and its effect on the selective reduction of NO with NH₃ at low-temperatures. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.110, p.195–206, 2011.

UNESCO, RECyT, MCT - **Energia para o Mercosul: edição 2004 do Prêmio MERCOSUL de Ciência e Tecnologia**, p.124, 2005.

VALENZUELA, M. A.; AGUILAR G.; BOSCH P.; AMENDÁRIZ H.; SALAS P.; MONTOYA, A. **Catalysis Letters**, v.15, p.179, 1992.

VASCONCELOS, F. V. C. **Uso da região espectral de sobretons para determinação do teor de biodiesel e classificação de misturas diesel/biodiesel adulteradas com óleo vegetal.** 2011. Dissertação (Mestrado em Química) – UFPB, Campina Grande/PB, 2011.

VAN DER LAAG, N. J.; SNEL, M. D.; MAGUSIN, P. C. M. M.; DE UIT, G. Structural, elastic, thermophysical and dielectric properties of zinc aluminate ($ZnAl_2O_4$). **Journal of European Ceramic Society**, v. 24, p. 2417-2424, 2004.

VIEIRA, D. A. **Síntese por energia de micro-ondas de ferritas Ni-Zn.** 2009. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) – UFCG, Campina Grande/PB, 2009.

WELLS, A. F. **Structural Inorganic Chemistry**, 5 th ed., Oxford University Press, Oxford, UK, 1984.

WRZYSZCZ, J.; ZAWADZKI, M.; TRZECIAK, A. M. M. J. Rhodium complexes supported on zinc aluminate spinel as catalyst for hydroformylation and hydrogenation: preparation and activity. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.189, p.203-210, 2002.

WRZYSZCZ, J.; ZAWADZKIA, M.; TRAWCZYŃSKIB, J.; GRABOWSKAA, H.; MIŚTAA, W. Some catalytic properties of hydrothermally synthesised zinc aluminate spinel. **Applied Catalysis A: General**, v.210, p.263-269, 2001.

XIE W.; LI, H. Alumina-supported potassium iodide as a heterogeneous catalyst for biodiesel production from soybean oil. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 255, p. 1-9, 2006.

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

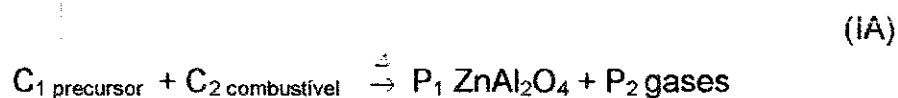
ZHANG, J., CHEN, S., YANG, R., YAN, Y. Biodiesel production from vegetable oil using heterogenous acid and alkali catalyst. **Fuel**, v. 89, n.10, p. 2939-2944, 2010.

ZHI-LIANG, L.; ILEGBUSI, O. J. Flame Propagation in combustion synthesis of Ni-Ti structural bioimplant material. **Advances in Natural Science**, v. 3, p. 62-70, 2010.

3DCHEM. Disponível em: <www.3dchem.com/molecules.asp?ID=351>, acessado em 08 de junho de 2011.

APÊNDICE A – Cálculos dos reagentes utilizados na síntese do $ZnAl_2O_4$.

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



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

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

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

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

A quantidade de combustível empregado na obtenção da composição estequiométrica foi determinada com base na quantidade de matéria (em mol) dos elementos metálicos e na valência total dos nitratos desses elementos. Carbono (+4), hidrogênio (+1), alumínio (+3) e zinco (+2) foram considerados como elementos redutores. O oxigênio foi considerado como elemento oxidante com valência (-2), e o nitrogênio foi considerado neutro com valência igual a zero, uma vez que ele não reage com outros elementos, saindo na forma de gás nitrogênio (N_2). Sendo assim,

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



(1 mol de nitrato de zinco x sua valência) + (2 moles de nitrato de alumínio x sua valência) = - $N_U 6$

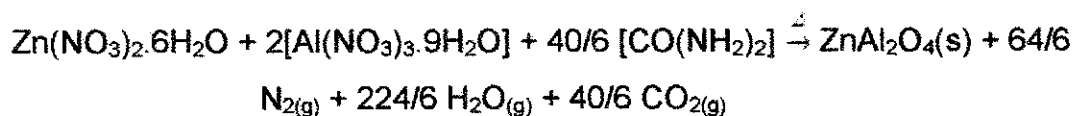
$$[1 \times (-10)] + [2 \times (-15)] = - N_U 6$$

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

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

- Massa de ureia: $6,667 \text{ mol} \times 60,06 \text{ g/mol} = 400,42 \text{ g}$.

Assumindo uma combustão completa, a reação estequiométrica ($\Phi_e = 1$) da síntese do espinélio ZnAl_2O_4 segue a definição descrita para o balanço de oxigênio igual a zero ($\text{BO} = 0$) (COOPER e KUROWSKI, 1996), onde todo o teor de oxigênio proveniente dos nitratos metálicos chegam a oxidar completamente o combustível presente na mistura (HWANG et al., 2005). Com base nisto, temos a seguinte equação (IB):



(IB)

APÊNDICE B – Cálculos da quantidade de precursor utilizados na impregnação.

Para os cálculos da quantidade necessária de massa de iodeto de potássio (KI) a ser diluída em água destilada afim de se obter uma solução de iodeto de potássio (KI) com concentração de 35%, temos as equações abaixo:

✓ O volume a ser utilizado será de 15 mL com concentração de 35% assim;

$$V_1(KI) + V_2(H_2O) = 15mL$$

$$\frac{m_1}{d_1} + \frac{m_2}{d_2} = 15mL$$

$$\frac{m_1}{3,13} + \frac{m_2}{1} = 15mL$$

$$m_1 = 46,95 - 3,13m_2 \text{ (eq.1)}$$

$$\frac{m_1}{m_1 + m_2} = 0,35 \text{ (eq.2)}$$

Substituindo (eq.1) em (eq.2)

$$\frac{(46,95 - 3,13m_2)}{(46,95 - 3,13m_2) + m_2} = 0,35$$

$$m_1 = 6,901g$$

$$m_2 = 12,795g$$

Assim as massas de água e de iodeto de potássio (KI) a serem utilizadas para se obter 15mL de uma solução de iodeto de potássio a 35%, são respectivamente $m_{KI} = 6,901g$ e $m_{H_2O} = 12,795g$

Para calcular o percentual de KI no sistema catalítico (suporte + dopante) temos: Como foi usado 15mL da solução de KI, ou seja 6,901g de KI diluídos para cada 5g do suporte:

$$\%KI = \frac{\text{massa KI}}{\text{massa Suporte} + \text{massa KI}} \times 100 \rightarrow \%KI = \frac{6,901g}{5g + 6,901g} \times 100$$

$$\%KI = 57,98$$

A fonte do metal cobre a ser utilizado neste trabalho é o nitrato de cobre tri-hidratado desta forma segundo sua estequiometria de decomposição temos:

$2 \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow 2 \text{CuO} + 4 \text{NO}_2 + \text{O}_2$. Assim, todo o cobre presente no sistema catalítico ao final do processo de impregnação estará sob a forma de óxido de cobre (CuO).

➤ Cálculos teóricos para a quantidade de óxido presente.

Peso atômico dos elementos presentes:

Cu \rightarrow 63,54 u.m.a

N \rightarrow 14,006 u.m.a

H \rightarrow 1,007 u.m.a

O \rightarrow 15,994 u.m.a

Para o nitrato de cobre tri-hidratado temos: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow (63,54) + (3 \times 14,006 + 6 \times 15,994) + (6 \times 1,007 + 3 \times 15,994) = 241,54$

Para o Óxido de cobre temos: $\text{CuO} \rightarrow 63,54 + 15,994 = 79,534$

Assim,

241,54 -----100% X= 32,92% de CuO

79,534-----X

Para toda massa de nitrato de cobre tri-hidratado utilizado 32,92% corresponde a óxido de cobre (II). Para a impregnação utilizou-se 0,125g de nitrato de cobre o que corresponde a 0,04115g de óxido de cobre.

Calculando o percentual de óxido de cobre presente no sistema catalítico (suporte + agente dopante) temos:

$$\% \text{CuO} = \frac{\text{massa cobre}}{\text{massa do suporte} + \text{massa do cobre}} \times 100 \rightarrow \% \text{CuO} = \frac{0,04115\text{g}}{5\text{g} + 0,04115\text{g}} \times 100$$

$$\% \text{CuO} = 0,81$$

APÊNDICE C – Cálculos teóricos dos percentuais de óxidos presentes.

Para os cálculos teóricos referentes aos percentuais de óxidos existentes no sistema $ZnAl_2O_4$, inicialmente calculamos a massa dos átomos presentes no aluminato de zinco.

Peso atômico dos átomos presentes:

$$O = 15,999 \text{ u.m.a}$$

$$Zn = 65,38 \text{ u.m.a}$$

$$Al = 26,98 \text{ u.m.a}$$

Calculando a massa atômica total do sistema $ZnAl_2O_4$ temos:

$$ZnAl_2O_4 \rightarrow (1 \times 65,38) + (2 \times 26,98) + (4 \times 15,999) = 183,336$$

Porcentagem de cada elemento presente:

Zn	Al
183,336 ----- 100%	183,336 ----- 100%
65,38 ----- X	2x26,98 ----- X
X= 35,66%	X= 29,43%

O
183,336 ----- 100%
4x15,999 ----- X
X= 34,90%

Somando os percentuais dos elementos temos: $(35,66 + 29,43 + 34,90)\% \approx 100\%$

Fazendo a relação para óxidos:

$$ZnO + Al_2O_3 = 1 ZnO + 1 Al_2O_3 = 1x(65,38 + 15,999) + 1x(2 \times 26,98 + 3 \times 15,999) = 183,336$$

Quantidade de óxidos presentes na equação:

$$ZnO = 81,379 \qquad Al_2O_3 = 101,957$$

Percentuais de óxidos.

ZnOAl₂O₃	
183,336 ----- 100%	183,336 ----- 100%
81,379 ----- X	101,957 ----- Y
X = 44,38%	Y = 55,61%

APÊNDICE D – Dados dos DRX das amostras dos sistemas.

As Tabelas D1 a D6 correspondem aos valores de intensidade, planos cristalográficos obtidos da ficha padrão JCPDF 82-1036 do ZnAl_2O_4 , e os correspondente valores de 2θ e tamanho de cristalito determinado a partir dos dados de difração de raios X das amostras do presente trabalho.

Tabela D1 –Valores do tamanho de cristalito, 2 thetas, com os seus respectivos planos cristalográficos e distância interplanar do ZnAl_2O_4 para a amostra PICS.

2 Thetas	d	hkl	Cristalito (nm)
31.2367	2.86114	220	28.56
36.8058	2.44000	311	27.44
55.6134	1.65127	422	29.72
59.3120	1.55682	511	26.11
65.1904	1.42992	440	27.11
			Média = 27,7

Tabela D2 –Valores do tamanho de cristalito, 2 thetas, com os seus respectivos planos cristalográficos e distância interplanar do ZnAl_2O_4 para a amostra PIR.

2 Thetas	d	hkl	Cristalito (nm)
31.2655	2.85857	220	33.36
36.8318	2.43833	311	32.13
55.6451	1.65040	422	32.42
59.3434	1.55607	511	34.72
65.2214	1.42932	440	33.13
			Média = 33,1

Tabela D3 –Valores do tamanho de cristalito, 2 thetas, com os seus respectivos planos cristalográficos e distância interplanar do ZnAl_2O_4 para a amostra PII.

2 Theta	d	hkl	Cristalito (nm)
31.2382	2.86101	220	34.58
36.8152	2.43940	311	34.29
55.6088	1.65139	422	31.34
59.3184	1.55666	511	38.49
65.1927	1.42988	440	37.74
			Média = 3,2

Tabela D4 – Valores do tamanho de cristalito, 2 thetas, com seus respectivos planos cristalográficos e distância interplanar do ZnAl_2O_4 para a amostra PIII.

2 Thetas	d	hkl	Cristalito (nm)
31.4103	2.84572	220	16.27
36.9806	2.42886	311	15.79
55.7785	0.3495	422	16.98
59.4761	0.3638	511	16.40
65.3505	0.3711	440	14.90
			Média = 16,0

Tabela D5 – Valores do tamanho de cristalito, 2 thetas, com seus respectivos planos cristalográficos e distância interplanar do ZnAl_2O_4 para a amostra PCU.

2 Thetas	d	hkl	Cristalito (nm)
31.1844	2.86582	220	36.21
36.7563	2.44317	311	46.19
55.5651	1.65259	422	37.76
59.2645	1.55795	511	39.17
65.1431	1.43085	440	38.70
			Média = 39,59

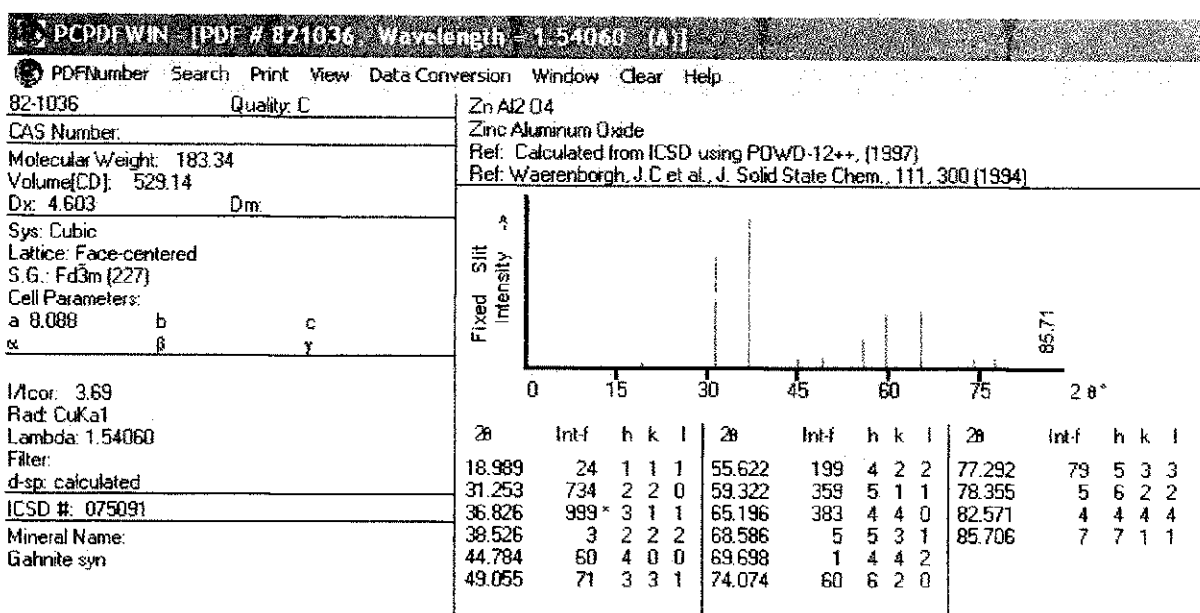
Tabela D6 – Valores do tamanho de cristalito, 2 thetas, com seus respectivos planos cristalográficos e distância interplanar do ZnAl_2O_4 para a amostra PKI.

2 Thetas	d	hkl	Cristalito (nm)
31.2178	2.86283	220	41.59
36.7873	2.44118	311	41.01
			Média = 41,3

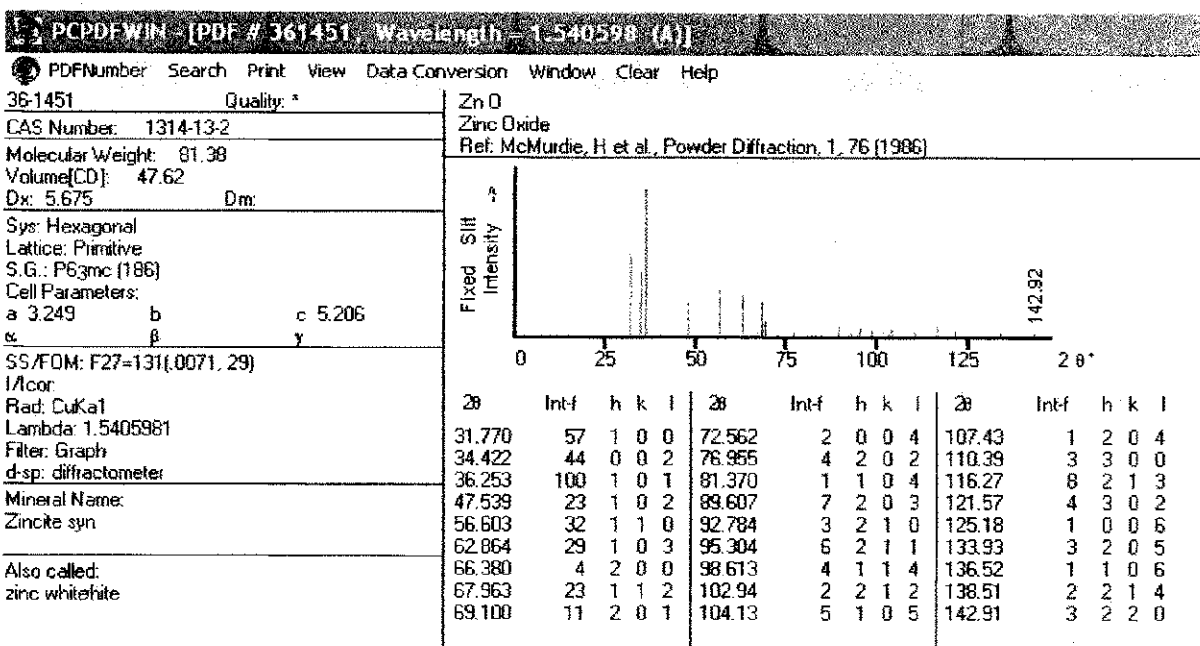
ANEXO I – Fichas cristalográficas das fases presentes nas amostras.

Fichas cristalográficas calculadas pelo Inorganic Crystal Structure Database (ICSD), utilizadas pelo programa XRD6000 da Shimadzu como padrão para a identificação das fases presentes nas amostras do presente trabalho.

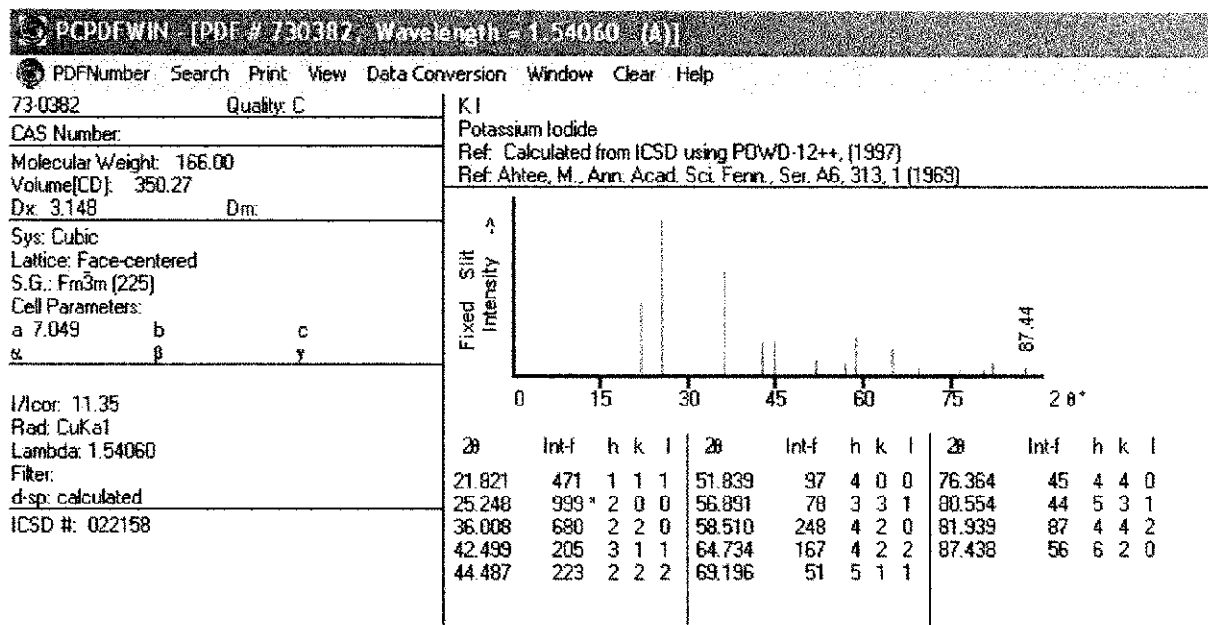
a) Ficha padrão do aluminato de zinco ($ZnAl_2O_4$).



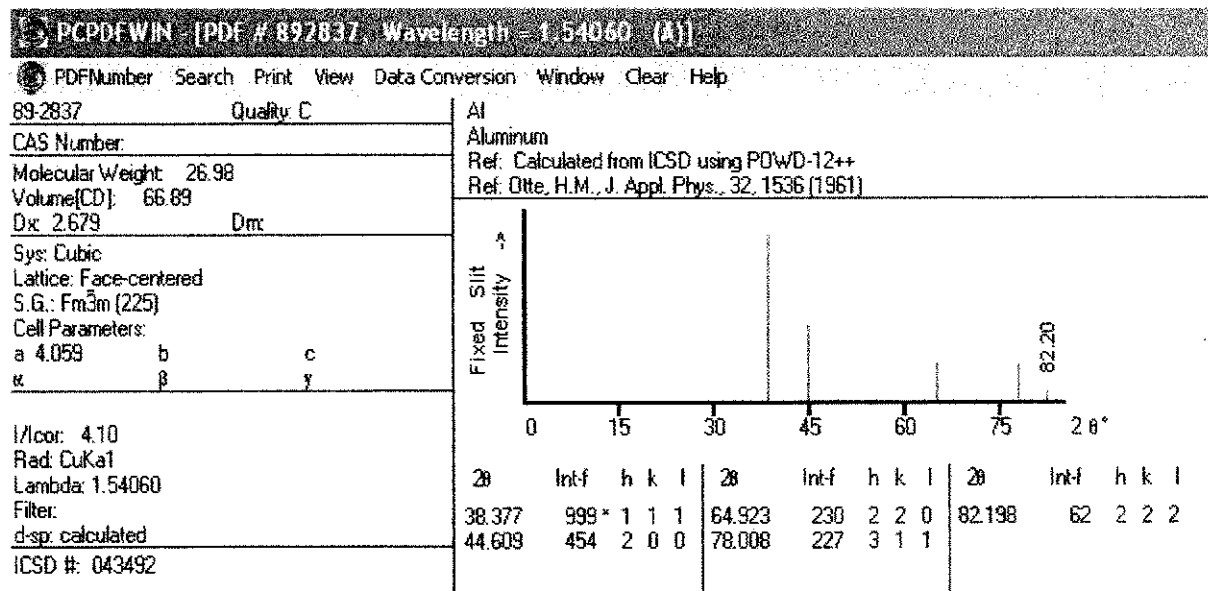
b) Ficha padrão do óxido de zinco (ZnO).



c) Ficha padrão do iodeto de potássio (KI).



d) Ficha padrão do alumínio metálico (Al).



ANEXO II – Relação de impurezas nos reagentes utilizados.

Relação das impurezas presentes nos reagentes químicos utilizados para a confecção dos catalisadores de $ZnAl_2O_4$ como sintetizados e como impregnados.

Tabela I – Reagentes utilizados

REAGENTES					
Impurezas	Nitrato de zinco (%)	Nitrato de alumínio (%)	Ureia (%)	Nitrato de cobre (%)	Iodeto de potássio (%)
Cl	0,005	0,001	0,005	0,001	-
SO ₄	-	0,005	0,001	0,005	-
Pb	0,02	0,001	0,001	0,001	0,001
Fe	0,001	0,005	-	0,002	-
Na	-	-	-	0,01	-
Ca	-	-	-	0,005	-
K	-	-	-	0,01	-
Mg	-	-	-	0,001	-